

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование структуры и свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, изготовленного методом СПС

УДК 620.22-419.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Двилис Э.С	Д.ф.-м.н., профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кашук И.В.	К.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Скачкова Л.А.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	Д.т.н., профессор		

Томск – 2021 г

Планируемые результаты обучения ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном языке, для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1.	Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в области материаловедения и технологии материалов
ОПК(У)-2	Способен разрабатывать научно-техническую, проектную и служебную документацию, оформлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации, рецензии
ОПК(У)-3	Способен участвовать в управлении профессиональной деятельностью, используя знания в области системы менеджмента качества
ОПК(У)-4	Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности
ОПК(У)-5	Способен оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в области материаловедения и технологии материалов, смежных областях
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен реализовывать на производстве технологии сухого компактирования порошковых материалов, используя методы горячего и холодного прессования, ультразвукового и коллекторного компактирования
ПК(У)-2	Способен диагностировать и модернизировать эксплуатационные свойства материалов с учетом наноразмерной составляющей, используя традиционное и современное оборудование и программное обеспечение приборов
ПК(У)-3	Способен исследовать состав и структуру веществ, с учетом специфики наноразмерных материалов, используя современное оборудование и программное обеспечение приборов
ПК(У)-4	Способен прогнозировать влияние микро- и нано- масштаба на механические, физические, поверхностные и другие свойства материалов при выборе и реализации технологии получения объемных наноматериалов
ПК(У)-5	Способен реализовывать технологии получения наноматериалов с учетом ресурсоэффективности и экологической безопасности

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

_____ 15.03.21 Хасанов О.Л.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Васильеву Дмитрию Сергеевичу

Тема работы:

Исследование структуры и свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, изготовленного методом СПС	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ №57-54/с от 26.02.2021

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.2021
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<p>Исследование структуры и свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, изготовленного методом искрового плазменного спекания.</p> <p>Цель работы – экспериментальная оценка влияния и оптимизация содержания добавки на структурные свойства и трибологические характеристики композита на основе СВМПЭ и частиц карбида бора.</p> <p>В качестве объекта исследования был выбран композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и частиц карбида бора.</p>
---------------------------------	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Литературный обзор с целью рассмотрения имеющихся достижений науки техники в области полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ и различных наполнителей; 2. Постановка задач исследования; 3. Подготовка образцов для проведения исследования; 4. Исследование структуры и свойств композита; 5. Обработка полученных данных; 6. Обсуждение, объяснение результатов выполненной работы; 7. Заключение по работе.
---	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение	И.В. Кашук, доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Л.А. Скачкова, старший преподаватель ООД ШБИП
Раздел на иностранном языке	Н.В. Демьяненко, старший преподаватель ОИЯ ШБИП

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Разделы на русском языке: полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ и наполнителей; материалы и методики исследований; результаты и их обсуждение; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность.
Раздел на английском языке: Polymer composite materials based on UHMWPE and fillers (Раздел 1)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	15.03.21
---	----------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Двилис Э.С.	Д.ф.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич		15.03.21

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов
Уровень образования Магистр
Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения
Период выполнения весенний семестр 2020/2021 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.21
--	----------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
10.04.2021	Литературный обзор по теме магистерской диссертации	20
30.05.2021	Выполнение экспериментов по теме работы	30
14.06.2021	Обсуждение результатов и оформление работы	50

Составил:
Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Двилис Э.С.	Д.ф.-м.н., профессор		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	Д.т.н., профессор		15.03.21

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 140 с., 27 рис., 29 табл., 108 источника, 1 прил.

Ключевые слова: композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, карбид бора, искровое плазменное спекание, кристаллическая структура, трибологические свойства.

Объектом исследования являются образцы из композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, полученные методом СПС.

Цель работы – экспериментальная оценка влияния и оптимизация содержания добавки на структурные свойства и трибологические характеристики композита на основе СВМПЭ и частиц карбида бора.

В процессе исследования проводились аналитический обзор литературных источников, посвященных современному состоянию композиционного материала на основе СВМПЭ различных наполнителей; оценка влияния температуры спекания, содержания и размера частиц наполнителя на структуру и свойства исследуемого композита.

В результате исследования установлено, что добавление частиц наполнителя в матрицу из СВМПЭ приводит к существенному изменению структуры и свойств материала.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: показано, что композиционный материал на основе СВМПЭ и частиц карбида бора демонстрирует повышенные механические и трибологические свойства.

Степень внедрения: НИР.

Область применения: материалы триботехнического назначения, ударопрочные материалы.

Экономическая эффективность/значимость работы: повышенные механические и трибологические свойства композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида, по сравнению с образцами из чистого СВМПЭ, позволят увеличить продолжительность эксплуатации изделий.

В будущем планируется: добиться более однородного распределения наполнителя в объеме матрицы, повысить адгезию в зоне контакта матрицы и наполнителя, провести ударопрочные испытания.

СОКРАЩЕНИЯ

ПКМ – Полимерный композиционный материал

СВМПЭ – Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

ПЭВП – Полиэтилен высокой плотности

ПЭНП – Полиэтилен низкой плотности

СПС – Искровое плазменное спекание

УНЧ – Углеродные наночастицы

УНТ – Углеродные нанотрубки

УНВ – Углеродные нановолокна

МУНТ – Многостенные углеродные нанотрубки

ГАП – Гидроксиапатит

РФА – Рентгенофазовый анализ

ОКР – Область когерентного рассеивания

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ	12
1.1 Структура, свойства и области применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена.....	12
1.2 Методы консолидации порошкового СВМПЭ	17
1.2.1 Спекание в свободном состоянии	17
1.2.2 Горячее прессование.....	19
1.2.3 Плунжерная экструзия	21
1.2.4 Ультразвуковое прессование	22
1.2.5 Искровое плазменное спекание (СПС).....	24
1.3 Методы получения полимерных композитов	26
1.3.1 Метод смешивания в расплаве полимера.....	26
1.3.2 Метод механической активации	27
1.3.3 Метод смешивания в жидкости.....	28
1.3.4 Метод полимеризационного наполнения.....	29
1.4 Армирующие добавки композиционного материала на основе СВМПЭ.....	31
1.4.1 Углеродные наполнители	31
1.4.2 Другие армирующие частицы	34
1.5 Вывод по разделу и постановка задач исследований.....	38
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.1 Материалы исследования.....	40
2.2 Технология получения изделий.....	41
2.3 Методика исследования	43
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	49
3.1 Исследование влияния температуры спекания на структуру и свойства образцов из чистого СВМПЭ.....	49
3.2 Исследование влияния температуры спекания на структуру и свойства композиционных образцов на основе СВМПЭ и частиц В4С	51
3.3 Результаты рентгенофазового анализа	55
3.4 Трибологические испытания композитов	57
4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	61
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	61

4.1.1	Анализ конкурентных технических решений.....	61
4.1.2	SWOT-анализ	63
4.2	Планирование научно-исследовательских работ	66
4.2.1	Структура работ в рамках научного исследования.....	66
4.2.2	Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения	67
4.3	Бюджет научно-технического исследования	70
4.3.1	Расчет материальных затрат научно-технического исследования	71
4.3.2	Расчет амортизации специального оборудования.....	72
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы	73
4.3.4	Дополнительная заработная плата исполнителей темы	74
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды.....	74
4.3.6	Накладные расходы	75
4.3.7	Бюджетная стоимость НИР	75
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	76
4.4.1	Интегральный показатель финансовой эффективности	76
4.4.2	Интегральный показатель ресурсоэффективности	77
4.4.3	Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки.....	78
4.5	Выводы по разделу	79
5.	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	83
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	83
5.2	Производственная безопасность	86
5.2.1	Анализ вредных производственных факторов	86
5.2.2	Анализ опасных производственных факторов	92
5.3	Экологическая безопасность	94
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	95
5.5	Вывод по разделу	96
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
	СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	101
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	114

ВВЕДЕНИЕ

Область развития материаловедения, связанная с полимерными композиционными материалами (ПКМ), в настоящее время привлекает все большее внимание со стороны научного сообщества, которое работает над созданием новых функциональных материалов. Благодаря набору специфических свойств, полимерные композиты все чаще вытесняют традиционные материалы, такие как металлы, керамики, незаполненные полимеры. Одним из перспективных матричных материалов для полимерных композитов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

СВМПЭ – это технический полимер, который отличается от полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) более высокой молекулярной массой и длиной цепи. Согласно Международной организации по стандартизации (ISO), СВМПЭ имеет молекулярную массу не менее 1 миллиона грамм на моль и степень полимеризации 36000 [1]. Известно, что свойства СВМПЭ в большей степени зависят от микроструктуры, а не от молекулярной массы [2].

СВМПЭ обладает набором уникальных физико–механических свойств, таких как высокая прочность и ударная вязкость, низкий коэффициент трения, высокая износостойкость, химическая стабильность, биосовместимость. Это позволяет использовать СВМПЭ в качестве материала для элементов баллистической защиты (шлемы, бронежилеты), спортивного инвентаря (лыжи, сноуборды), деталей, подверженных повышенным ударным нагрузкам и истиранию (шестерни, направляющие), в медицине для изготовления искусственных имплантатов (шарнирный наконечник суставов).

В настоящее время ведутся работы в направлении дальнейшего улучшения механических и трибологических характеристик СВМПЭ. Одним из наиболее перспективных методов повышения эксплуатационных свойств является армирование полимерной матрицы различными дисперсными или волокнистыми наполнителями. Используя различные неорганические наполнители, можно целенаправленно изменять прочностные и

функциональные свойства. Одним из перспективных наполнителей для ПМК является карбид бора, который обладает высокой твердостью (до 50 ГПа) и низкой удельной массой ($2,52 \text{ г/см}^3$) [3].

Цель работы – экспериментальная оценка влияния и оптимизация содержания добавки на структурные свойства и трибологические характеристики композита на основе СВМПЭ и частиц карбида бора.

Задачи работы:

1. исследовать влияние температуры спекания на плотность и твердость образцов из чистого СВМПЭ и композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием частиц карбида бора 25, 50 и 75 об. %;
2. исследовать влияние размера частиц наполнителя на плотность и твердость композиционного материала на основе СВМПЭ с содержанием частиц карбида бора 75 %;
3. оценить влияние температуры спекания на фазовый состав и параметры кристаллической структуры образцов из чистого СВМПЭ и композита с содержанием карбида бора 50 %;
4. исследовать влияние содержания наполнителя на трибологические характеристики композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора;
5. предоставить практические рекомендации по использованию результатов магистерской диссертации.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ

1.1 Структура, свойства и области применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Полиэтилен является одним из самых простых углеводородных полимеров. Молекула полиэтилена представляет собой линейно повторяющийся мономер ($-\text{CH}_2-$), где связи между атомами углерод-углерод (C-C) и углерод-водород (C-H) являются ковалентными и основаны на sp^3 -гибридизации углеродных валентных электронов. Длина связи C-C равна 1,55 Å, длина связи C-H равна 1,09 Å, угол изгиба связи C-C-C составляет 112 °, угол изгиба связи H-C-H составляет 108 ° [5, 28]. Типичная «зигзагообразная» транс-конформация молекулы показана на рисунке 1. Такое пространственное расположение атомов в молекуле полиэтилена является наиболее стабильным, но низкое стерическое значение (энергия активации, примерно 12 кДж/моль) позволяет частям молекулы легко вращаться вокруг оси C-C. Связь между соседними молекулами осуществляется гораздо более слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами ($\sim 1/30$ от силы ковалентной связи) в результате индуцированных дипольных моментов между соседними атомами. Слабое межмолекулярное взаимодействие позволяет молекуле изгибаться [5].

В процессе кристаллизации из расплава в полиэтилене образуется преимущественно орторомбическая пространственная решетка с параметрами элементарной ячейки: $a=0,742$ нм, $b=0,495$ нм, $c=0,255$ нм (рисунок 1). Также возможно образование элементарной ячейки кристаллитов полиэтилена с моноклинной сингонией, которая является метастабильной, она имеет параметры: $a=0,809$ нм, $b=0,253$ нм, $c=0,479$ нм, $\beta=107,9$ °. Образование полиэтилена с моноклинной модификацией характерно при низких температурах полимеризации. Представленные значения не являются константами и могут изменяться в зависимости от условий [8].

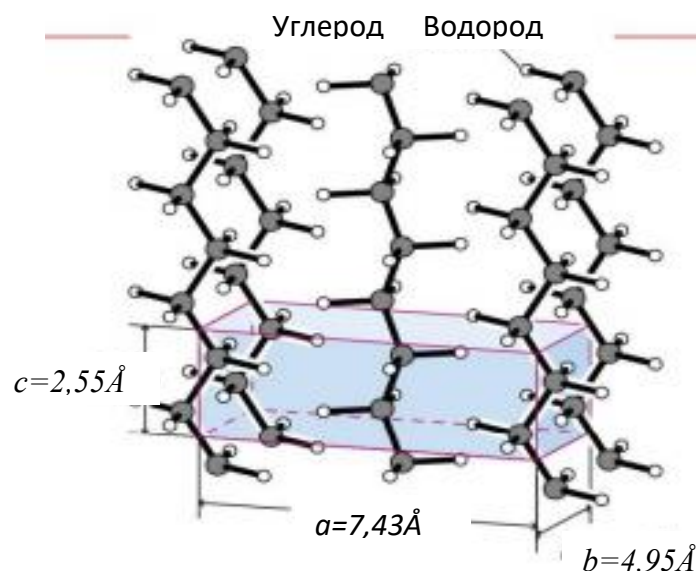


Рисунок 1 – Орторомбическая кристаллическая структура полиэтилена [5]

Степень и ориентация кристаллических областей в полиэтилене зависит от множества факторов. Молекулярные цепи кристаллической области свернуты в упорядоченные ламели, которые имеют толщину от 10 до 50 нм и длину от 10 до 50 мкм, и ориентированы случайным образом в пределах аморфной фазы с помощью связующих молекул, соединяющих отдельные ламели друг с другом [27, 28]. Морфологические признаки полиэтилена схематически показаны на рисунке 2.

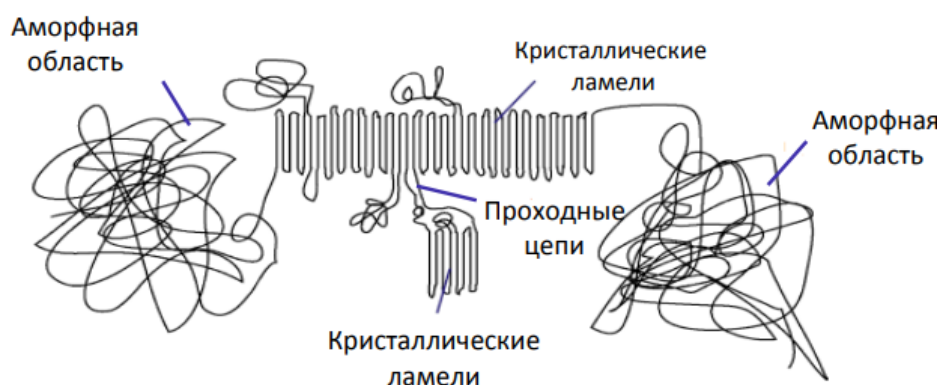


Рисунок 2 – Элементы морфологии полиэтилена [28]

Существует несколько типов полиэтиленов в зависимости от их молекулярной массы и степени разветвленности (ПЭНП, ПЭВП, СВМПЭ и др.). Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) является обычным типом промышленного полиэтилена, который характеризуется значительной

нелинейностью молекулярной цепи. Высокая степень разветвленности препятствует процессу кристаллизации, что приводит к низкому значению кристалличности. ПЭНП используется в качестве электроизолирующего материала при изготовлении кабелей. ПЭВП имеет низкую степень разветвлений и поэтому в основном является линейным. В работе [4] показано, что из-за линейной структуры ПЭВП имеет большее количество кристаллических областей. СВМПЭ также является линейным (неразветвленным) полукристаллическим полимером, но отличается от ПЭВП более высокой молекулярной массой, благодаря этому, СВМПЭ обладает рядом особых физико-механических и химических свойств. Сравнение некоторых характеристик различных полиэтиленов приведены в таблице 1 [5,7].

Таблица 1 – Сравнение характеристик различных видов полиэтилена [5-8]

Характеристика	ПЭНП	ПЭВП	СВМПЭ
Молекулярная масса (10^6 г/моль)	<0,05	0,05-0,2	2-6
Плотность, (г/см ³)	0,91-0,94	0,94-0,97	0,93-0,94
Твердость по Шору Д	44-50	66-73	60-65
Модуль Юнга при растяжении, ГПа	0,13-0,3	0,5-0,1	0,8-1,6
Удлинение при растяжении, %	100-700	10-120	350-525
Предел текучести, МПа	8-19	17-31	21-28
Предел прочности, МПа	10-20	22-31	36-45
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м, толщина образца 3,175 мм	475-850	21-214	>1070
Степень кристалличности, %	42-62	62-88	39-75
Температура плавления, °С	105-123	130-137	125-138

Рабочая температура эксплуатации изделий из СВМПЭ, также как и ПЭВП, находится ниже температуры плавления полимера и зависит от конкретных условий. СВМПЭ сохраняет механические свойства в широком интервале температур от плюс 120 до минус 200 °С, что позволяет применять этот полимер в экстремальных условиях [7,10,13].

СВМПЭ инертен к действию многих химических веществ, исключительно стоек к действию щелочей любой концентрации, кислых и основных солей. Также обладает стойкостью к некоторым кислотам. Так, на

СВМПЭ не действуют органические кислоты, в том числе муравьиная, уксусная и концентрированная соляная и плавиковые кислоты. Серная кислота до 80%-ной концентрации при комнатной температуре не оказывает действия на СВМПЭ, при увеличении концентрации начинается процесс деструкции. СВМПЭ разрушается под действием некоторых окислителей, например, азотная кислота даже низкой концентрации активно взаимодействует с СВМПЭ [11-13].

К преимуществам СВМПЭ можно отнести:

- минимальное водопоглощение и несмачиваемость;
- вибростойкость и хорошее поглощение шума;
- хорошая обрабатываемость механическими методами;
- высокие диэлектрические свойства.

Изделия на основе СВМПЭ применяются в самых различных отраслях промышленности:

- направляющие и облицовка для бункеров, кузовов карьерных самосплавов, вагонов и различных механизмов в горнорудной промышленности, исключающие налипание и намерзание льда, сыпучих и глинистых материалов [14,15];

- детали и элементы конструкций, подвергающиеся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности: катки, зубчатые передачи, опорные втулки, бесшариковые подшипники, направляющие. Металлические валы могут свободно вращаться во втулках из СВМПЭ, несмотря на несоосность или присутствие песка, пыли и других видов загрязнений. Трубы из СВМПЭ устойчивы к перепадам температуры и подвижности грунтов. По ним может транспортироваться уголь с водной пульпой, руда, нефтепродукты и прочие материалы. Износ труб в такой транспортной магистрали будет минимальным, а налипание исключается [16,17];

- пористые полимерные сепараторы в автомобильных аккумуляторах. В работе [18] описывается метод получения прочного сепаратора из СВМПЭ толщиной 200 нм, физико-механические свойства которого позволяют увеличить эффективность и долговечность аккумуляторных батарей;

- скользящие поверхности и спортивный инвентарь. В настоящее время используют материал на основе СВМПЭ с общепринятым названием Р-Тех [18]. В материал СВМПЭ, предназначенный для массовых лыж, добавляют 5-15 % наполнителя в виде частиц углерода размером 20 мкм для снятия электростатики, а также графита и фторуглеродистых соединений для улучшения скольжения;

- в качестве износостойких композиционных материалов для резинотехнических изделий, применяемых в экстремальных условиях эксплуатации (при температурах до минус 200 °С). В работе [20] было установлено, что введение СВМПЭ в объём морозостойких резин на основе каучуков БНСК-18, изопренового СКИ-3 и бутадиенового СКД-2 позволяет создать защитную плёнку толщиной до 2 мм, что приводит к повышению маслостойкости образцов в 3, 23 и 26 раз, соответственно;

- высокоочищенный СВМПЭ с успехом применяется в медицине для изготовления шарнирного наконечника суставов при эндопротезировании. Однако существует проблема, которая заключается в снижении механических свойств в результате окислительной деградации, что приводит к повышенному износу и, как следствие, к остеолиту. Замедлить процесс окисления и продлить срок службы изделия позволяет метод радиационного сшивания и добавление витамина Е [21, 22];

- высокопрочные волокна СВМПЭ используются при производстве конструкционных материалов для авиа-, вертолётно- и ракетостроения, суперпрочных канатно-верёвочных изделий, а также для изделий индивидуальной и коллективной бронезащиты (шлемы, бронежилеты,

бронепластины), защиты наземных и воздушных транспортных средств. Существуют два ведущих высокомодульных вида полиэтиленового волокна, которые широко используются в области баллистической защиты, это волокна Spectra от компании Honeywell International (США) и волокна Dyneema от компании DSM (Нидерланды) [23-25].

1.2 Методы консолидации порошкового СВМПЭ

Порошковый СВМПЭ получают полимеризацией этилена в газовой фазе с использованием специальных металлоорганических катализаторов. Для последующего изготовления объемных изделий необходимо консолидировать порошковую массу. Процесс консолидации СВМПЭ зависит от температуры спекания, давления прессования, продолжительности температурного воздействия. Главным механизмом консолидации является самодиффузия, при которой цепи СВМПЭ (или сегменты цепей) в соседних частицах переплетаются на молекулярном уровне.

Основными методами переработки СВМПЭ с молекулярной массой до $2,5 \times 10^6$ г/моль являются литье под давлением и экструзия, а с молекулярной массой до 6×10^6 г/моль и выше горячее прессование.

Высокая вязкость расплава делает невозможным применение традиционных методов изготовления изделий из СВМПЭ. К наиболее распространенным методам консолидации СВМПЭ следует отнести спекание заготовки в свободном состоянии, горячее прессование и метод плунжерной экструзии.

1.2.1 Спекание в свободном состоянии

Процесс получения изделий методом спекания в свободном состоянии складывается из двух операций: прессование порошка в пресс-форме и спекание полученной заготовки в воздушной или инертной среде.

Порошкообразный СВМПЭ отличается хорошей способностью уплотняться в компактные заготовки, плотность которых зависит от давления прессования. На рисунке 3 приведен типичный график зависимости плотности

цилиндрических заготовок от давления прессования. Условно, по описанию авторов работы [13], процесс уплотнения СВМПЭ состоит из следующих стадий. «На участке 1 наблюдается быстрое увеличение плотности с ростом давления. В этом интервале давлений имеет место уплотнение частиц порошка, резкое снижение свободного объема между ними. Размер пор заготовки в основном определяется размером частиц. Затем рост плотности с увеличением давления замедляется. На участке 2 кривая имеет более пологий характер, что соответствует возникновению пластических деформаций в местах контакта частиц. При этом внутри частиц имеет место чисто упругая деформация. Участок 3 кривой протекает при давлениях, превышающих предел текучести СВМПЭ. В этих условиях преобладает пластическая деформация частиц. Под высоким давлением частицы сближаются на расстояния, при которых появляются силы межмолекулярного взаимодействия [13]».

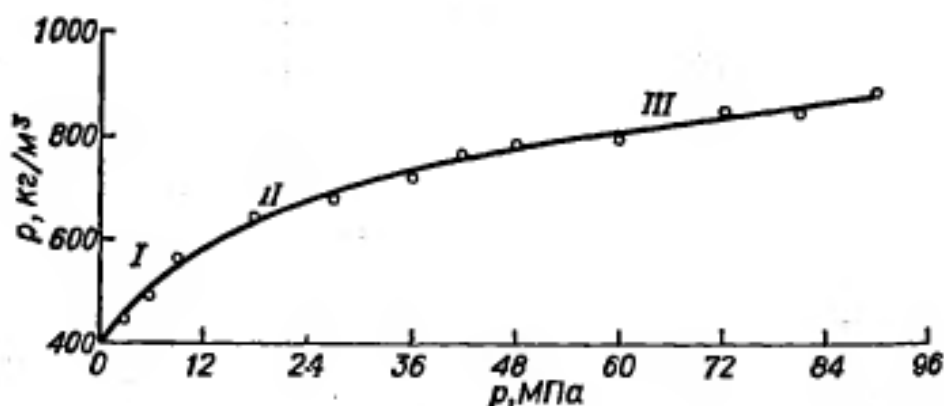


Рисунок 3 – График зависимости плотности от удельного давления [13]

Спекание – процесс перехода, спрессованного до разной степени порошка СВМПЭ в монолитное или пористое состояние под действием температуры. В процессе спекания происходит эффект поверхностного натяжения нагретых частиц порошкового СВМПЭ, отдельные спрессованные частицы порошка при нагревании стремятся под влиянием поверхностного натяжения приобрести сферическую форму и образовать систему капилляров с развитой криволинейной поверхностью. Таким образом, в системе, нагретой

до температуры плавления частиц СВМПЭ, возникает давление, обеспечивающее необходимое сжатие системы.

Прессование с последующим спеканием является одним из самых простых методов получения объемных заготовок, но при этом требует серьезного подхода к оптимизации процесса для каждого типа порошка [29-31].

1.2.2 Горячее прессование

Горячее прессование является наиболее важным методом обработки СВМПЭ, поскольку этот метод не имеет ограничений, которые накладывает высокая молекулярная масса [32,33].

Процесс горячего прессования изделий складывается из двух операций: подпрессовка порошковой массы и дальнейшее прессование в пресс-форме при нагревании под давлением. Подпрессовка – это процесс уплотнения прессованием порошкообразного материала в матрице при комнатной температуре. Прессование осуществляется пунсоном, который перемещается в канале матрицы до создания давления, обеспечивающего образование уплотнённой заготовки. Подпрессовка СВМПЭ обычно проводится при давлении от 8 до 10 МПа в течение 2-3 секунд без нагрева. Объём порошка в этом случае уменьшается примерно в 3 раза, снижается содержание воздуха в материале и повышается его теплопроводность. Это приводит к сокращению продолжительности выдержки в процессе горячего прессования, а также значительно улучшает качество готового изделия.

В работе [34] исследовали влияние температуры формования на степень консолидации образцов из СВМПЭ. Образец, отформованный при 170 °С, демонстрирует высокозернистую структуру, в которой исходные частицы порошка похожи на зерна размером примерно 100 мкм, а зерна, в свою очередь, состоят из частиц размером примерно 1 мкм. В объёме образца присутствуют трещины, это является признаком низкой связности материала. Образец, полученный при 180 °С, имеет более плотную структуру, но также в

объёме присутствуют трещины. Образцы, консолидированные при 190 и 200 °С, структурно не имели отличий, границы зерен гораздо менее заметны, чем в образцах, полученных при более низких температурах.

Авторы исследований [35, 36] изучили микроскопические структурные особенности горячего прессования СВМПЭ при изменении температуры и продолжительности выдержки в расплавленном состоянии. В их исследованиях были идентифицированы два типа дефектов слияния. Дефекты 1-го типа представляли собой остаточные пустоты между частицами (поры), возникающие из-за неудовлетворительного уплотнения, и наблюдались только при низких температурах консолидации (145, 150, 155 и 165 °С в течение 15 минут). Дефекты 2-го типа представляли собой области повышенной деформируемости на границах между зёрнами в полностью уплотнённых образцах, такие дефекты наблюдались при температуре спекания до 200 °С. Дефекты 2-го типа возникали из-за медленной самодиффузии СВМПЭ в расплаве, что приводило к неполной гомогенизации даже после завершения уплотнения. Более высокие температуры формования снижали плотность дефектов 1-го и 2-го типа, что приводило к повышению механических свойств.

Влияние давления прессования на когезионную прочность и подвижность цепей СВМПЭ исследовали авторы работы [37]. В работе показано, что оптимальное значение давления прессования составляет 30 МПа, в этом случае значение модуля Юнга было максимальным (5,3 ГПа). Авторы утверждают, что первоначально модуль Юнга повышался с увеличением давления уплотнения из-за уменьшения количества пустот. Слишком высокое давление уплотнения приводило к существенному уменьшению объёма, что затрудняло диффузию молекулярных цепей, это приводило к снижению когезионной прочности частиц.

1.2.3 Плунжерная экструзия

Плунжерная экструзия является одним из методов обработки термопластичных полимеров с высокой вязкостью расплава. Этим методом изготавливают изделия различного профиля (ленты, листы, трубы, стержни).

Основные составные части установки плунжерной экструзии: бункер, загрузочная камера с нагревательным устройством, горизонтальный поршень с возвратно-поступательным движением, нагреваемая матрица, устройство охлаждения и формования (рисунок 4). Цикл процесса экструзии выглядит так: подача – уплотнение – плавление и пластификация – экструзия – охлаждение и формование. Частицы порошка СВМПЭ непрерывно подаются в поршневой экструдер и нагреваются. Внутри экструдера частицы уплотняются и держатся под давлением с помощью плунжера, а также противодействия от расплава СВМПЭ, которое вызвано силами трения расплава об поверхность стенки матрицы.

Хотя плунжерный экструдер может производить изделия из СВМПЭ с хорошим качеством поверхности, прерывистый процесс вызывает остаточные напряжения внутри готового образца.

Недостатки метода: нестабильность качества продукции, длительный цикл пластификации расплава, низкая скорость экструзии, высокое потребление энергии [13,39].

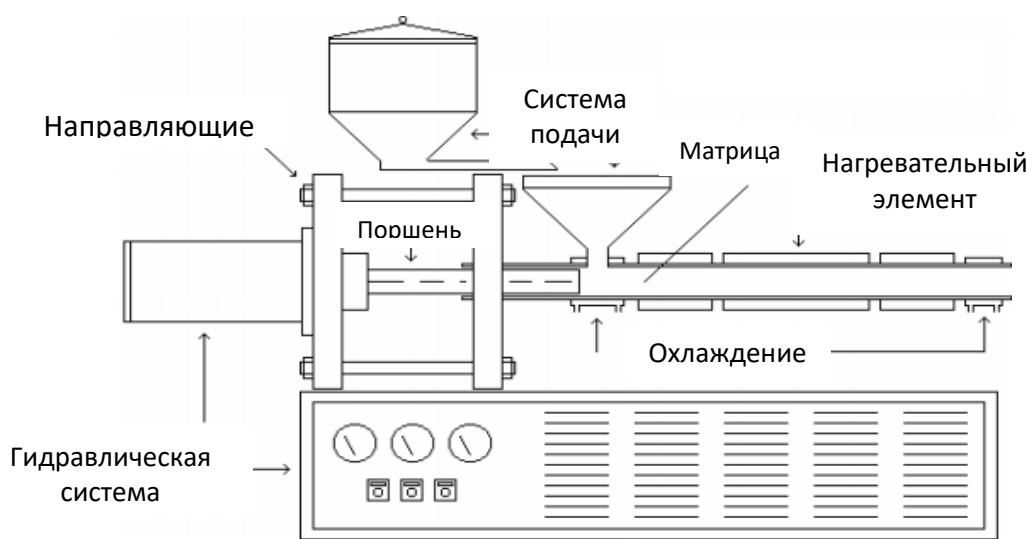


Рисунок 4 – Установка плунжерной экструзии горизонтального типа [40]

Авторы работы [41] сравнили механические свойства образцов двух марок СВМПЭ (GUR 1020 и GUR 1050), полученных методом горячего прессования и плунжерной экструзии. Было показано, что предел текучести и предел прочности при растяжении отличаются несущественно, но при этом относительное удлинение выше у образцов, полученных методом плунжерной экструзии (рисунок 4).



Рисунок 5 – Сравнение механических свойств образцов из GUR 1020 и GUR 1050, полученных разными методами [41]

1.2.4 Ультразвуковое прессование

В последнее время ультразвуковое прессование стало многообещающим методом для производства миниатюрных и микромасштабных деталей. За относительно короткий временной цикл ультразвуковое формование позволяет обрабатывать широкий спектр полимерных материалов без существенного изменения структуры, значительно сокращая энергетические затраты [42]. Цикл производства изделий ультразвуковым прессованием исключает две важные проблемы: термическую деградацию и неэффективное использование сырья. Термическая деградация полимеров возможна из-за длительных периодов нагрева, например при получении изделий методами, в

которых применяется экструдер. Кроме того, большое количество полимера, впрыскиваемого в форму, остается в системе подачи (литники, направляющие и заслонки), что является неэффективным использованием сырья. К основным недостаткам данного метода можно отнести сложность получения изделий непростой геометрической формы и недостаточную мощность ультразвукового воздействия для производства макромасштабных изделий с однородной структурой. Авторы работы [43] показали, что если недостаточная мощность ультразвукового воздействия применяется к большому количеству полимерного порошка (большая масса), то только на поверхности раздела частиц порошка и его окружения происходит процесс спекания, центральная часть (сердцевина) остается нерекристаллизованной.

В процессе ультразвукового прессования полимерные порошки нагреваются и формуются внутри полости формы за счет сжимающих сил. На рисунке 6 представлено схематичное изображение этапов прессования. Полость пресс-формы заполняется порошковым полимером (рисунок 6а). Точная дозировка в данном случае не требуется, поскольку остатки полимерного порошка будут выталкиваться наружу через зазоры пресс-формы. Далее прикладывается некоторое давление для уплотнения частиц и достижения плотноупакованной структуры (рисунок 6б). Затем устанавливаются параметры процесса прессования (мощность ультразвукового воздействия, продолжительность) и начинается подача ультразвуковых колебаний. Тепло, создаваемое трениями и деформациями, приводит к спеканию полимерного порошка, микрополости заполняются расплавленным полимером под давлением ультразвукового волновода (сонотрода). Пока волновод движется вниз, лишний расплав выталкивается из пресс-формы через зазор (рисунок 6в). После этого образец охлаждается и извлекается (рисунок 6г).

Авторы работы [44] сравнили надмолекулярную структуру, физические, механические и трибологические свойства образцов из СВМПЭ, изготовленных методом горячего и ультразвукового прессования. Было

показано, что ультразвуковое прессование частиц СВМПЭ размером в десятки микрон позволяет формировать однородные компакты высокой плотности с повышенной твердостью, что обеспечивает их износостойкость при сухом трении скольжения.

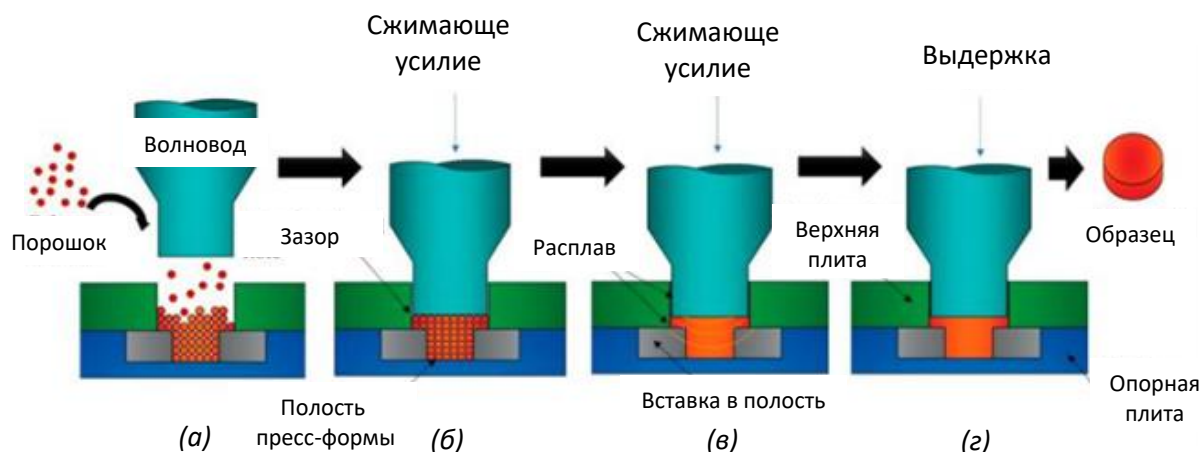


Рисунок 6 – Схематичное изображение ультразвукового прессования; (а) – расположение ультразвукового волновода и заполнение полости; (б) – уплотнение полимерного порошка; (в) – процесс консолидации при ультразвуковом воздействии; (г) – охлаждение и извлечение образца [42]

1.2.5 Искровое плазменное спекание (СПС)

Среди процессов спекания керамических и металлических порошков совсем недавно широко стал использоваться метод искрового плазменного спекания. Анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день опубликовано небольшое количество работ, где применяется этот метод для консолидации полимерных материалов [45-47].

Так в работе [46] методом СПС спекали два высокотемпературных термопластичных полимера. Плотные образцы полиимида и полиэфиркетона были получены при 320 °С и 200 °С, соответственно. Значение относительной плотности для обоих материалов было выше 99 %, используемый метод спекания улучшил механические свойства образцов.

Общим преимуществом СПС в сравнении другими методами консолидации является более быстрый процесс спекания. К примеру, в работе [48] компактировали ультрадисперсный порошок никеля (100 нм), для того чтобы достигнуть плотности 95 % методом горячего прессования потребовалось 150 минут при 700 °С, в то время как методом СПС потребовалась 1 минута при температуре 500 °С при одинаковом давлении. Аналогичные результаты были получены и в других работах [49,50].

Процесс искрового плазменного спекания включает в себя уплотнение порошков при одновременном одноосном прессовании и температурном воздействии. Основное различие между СПС и горячим прессованием заключается в методе подводе тепла к образцу, нагрев в установке СПС осуществляется под действием постоянного тока. На рисунке 5 показана схема установки СПС.

Одновременное контролирование температуры и усадки спекаемого образца позволяет получить информацию о кинетике спекания.

Важными параметрами СПС являются: ток, давление прессования и скорость нагрева. Ток и температура спекания являются зависимыми параметрами, поскольку джоулев нагрев является источником повышения температуры, будь то в графитовой матрице (когда образец не электропроводящий) или в матрице и образце (когда образец электропроводящий) [51].

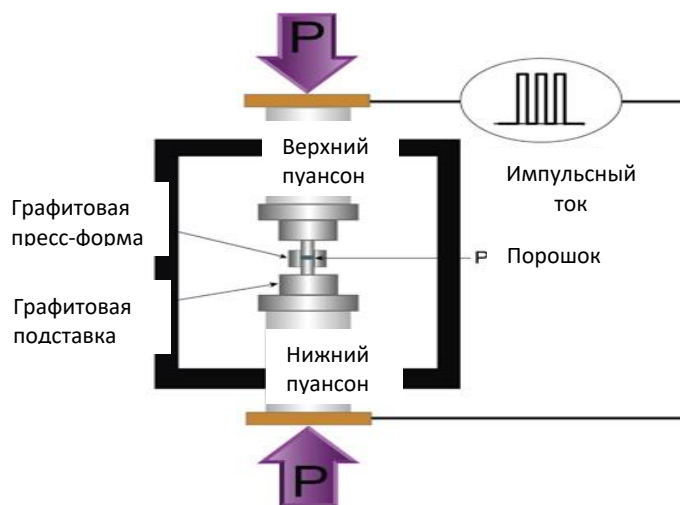


Рисунок 7 – Схема установки искрового плазменного спекания [51]

1.3 Методы получения полимерных композитов

В настоящий момент развитие полимерных композиционных материалов является одним из важных научных направлений. Физико-механические свойства композита зависят от однородности распределения наполнителя, поэтому способ введения наполнителя, и в особенности наноразмерного, имеет большое значение, так как определяет возможность диспергирования частиц и в полимерной матрице, а также возможное содержание добавки. К наиболее распространенным методам получения полимерной композиционной смеси относят смешивание компонентов в расплаве, сухое смешивание, смешивание в растворителе и метод полимеризационного наполнения.

1.3.1 Метод смешивания в расплаве полимера

Для изготовления качественного продукта с использованием процесса экструзии крайне важно, чтобы в матрицу подавался хорошо гомогенизированный расплав. Однородность расплава является важным фактором, определяющим стабильность процесса, однородность текстуры и высокие механические свойства любого экструдированного продукта, такого как пленка, лист, труба, профиль и др. Для экструзии смешивание полимеров представляет собой двухстадийный процесс: сухое смешивание – смешивание компонентов матричного полимера в виде гранул или порошка с добавлением дисперсного наполнителя в виде порошка или волокон до того, как смесь вводится в экструдер, и окончательное перемешивание в расплаве, которое происходит внутри экструдера, когда полимерная смесь расплавляется от температурного воздействия внешнего нагревателя и теплоты трения (вращение шнека). Для гомогенного перемешивания расплава полимера внутри экструдера используются различные виды смесительных элементов.

На сегодняшний день метод смешивание в расплаве является наиболее технологичным и производительным методом, поэтому большинство полимерных композиционных материалов получают в промышленности

методом экструзии и литьем под давлением. Однако, в случае СВМПЭ и композитов на его основе метод практически не используется из-за высокой вязкости расплава СВМПЭ [52, 53].

Из недостатков метода смешивания в расплаве полимера можно выделить слабое энергетическое воздействие, которого не всегда достаточно для деагломерации твердых неорганических наполнителей. В работе [54] использовали двухшнековый экструдер для получения полимерного композита на основе изотактического полипропилена с добавлением частиц оксида кремния. Авторы не смогли добиться однородного распределения частиц SiO_2 в полипропиленовой матрице.

1.3.2 Метод механической активации

Механическая активация представляет собой технологию обработки порошка, используемую для получения однородных материалов путем смешивания и легирования разнородных смесей. Метод основан на принципе высокоэнергетического воздействия на порошковую смесь в специальной мельнице, которое сопровождается измельчением и деформацией материала.

В процессе механоактивации полимерных материалов происходит разрыв молекулярных цепей, образование цепей с малой молекулярной массой способствует увеличению скорости взаимной диффузии в расплаве.

В работе [55] было исследовано влияние механоактивации СВМПЭ на механические и трибологические свойства. В таблице 2 представлены физико-механические и трибологические свойства исходного порошка СВМПЭ и порошка после механоактивации. Авторами установлено, что:

- механоактивация приводит к изменению формы и увеличению эффективной поверхности частиц связующего, разрыву и последующей сшивке углеводородных цепей С-О группами;
- наблюдается уменьшение размеров кристаллитов и, соответственно, изменение характера укладки цепей в полимере (от частично фибриллярного к ламеллярному);

- наблюдается измельчение и более плотная упаковка структурных элементов полимера, что способствует повышению его трибологических и деформационно-прочностных свойств (износостойкость, модуль упругости, предел текучести, твердость), в частности, росту износостойкости в 4 раза;
- оптимальная продолжительность активации исходных порошков СВМПЭ составляет 20 минут.

Таблица 2 - Физико-механические и трибологические свойства исходного СВМПЭ и после механической активации [55]

Время активации, мин	Плотность, г/см ³	Коэффициент трения	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Твердость по Шору А
Исходный	0,92	0,143	669,6	14,1	97,6
10	0,92	0,143	689,5	15,0	98,1
20	0,93	0,133	699,3	14,2	98,6
30	0,91	0,137	626,1	12,8	98,2
40	0,92	0,137	624,2	12,9	97,7

В работе [56] авторы использовали метод механоактивации в течение 20 минут для улучшения свойств СВМПЭ. Результаты показали, что износостойкость увеличилась примерно в 2 раза, а предел прочности увеличился на 50 %.

1.3.3 Метод смешивания в жидкости

Метод связан с применением растворителей и является неэкологичным, но, несмотря на свои недостатки, метод позволяет получать композиты с более однородным распределением наполнителя в полимерной матрице по сравнению с сухим перемешиванием, особенно с наноразмерными наполнителями, что, в итоге, сказывается на физико-механических и иных свойствах композиционных материалов. Кроме технологии полного растворения полимера, также применяется метод смешивания компонентов в жидких средах, не приводящих к деструкции полимера [58].

Авторы работы [59] исследовали композит на основе СВМПЭ и карбида кремния, композиционную смесь перемешивали в ацетоне под воздействием

ультразвука. Добиться равномерного распределения не удалось, о чем свидетельствуют приведенные данные рентгеновской микронзондовой спектроскопии, которые отчетливо показывают большие агломераты карбида кремния в матрице композита.

В работе [60] показано, что перемешивание в шаровой мельнице смеси СВМПЭ/гидроксипатит (ГАП) в среде этанола более эффективно способствует деагломерации наноразмерных частиц гидроксипатита без изменения химической природы, полученные результаты подтверждаются рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Этанол выступает в качестве диспергатора и позволяет предотвратить повторную агрегацию, что в конечном счете позволило улучшить механические свойства.

1.3.4 Метод полимеризационного наполнения

Перспективным методом получения композиционных материалов на основе СВМПЭ и наполнителей практически любого типа является метод полимеризационного наполнения [61].

Поверхность наполнителя в данном методе предварительно активируется путем нанесения на нее компонентов металлоорганического катализатора, затем в газовой фазе или в среде углеводородного растворителя проводится полимеризация мономера (или смеси мономеров). В процессе полимеризации на поверхности частиц наполнителя образуется сплошное полимерное покрытие, тем самым достигается равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице готового материала, что требуется для достижения высоких физико-механических свойств. Толщина полимерного покрытия и его состав регулируется условиями полимеризации (свойства мономера, температура и время полимеризации и др.). Данный метод позволяет получать композиты, которые практически невозможно получить другими методами. Часто полимеризация используется для получения композитов с высоким содержанием наполнителя (до 95 мас. %.)

Такие сверхнаполненные композиты важны для придания специальных функциональных свойств, которыми обладает сам наполнитель [62].

Полимеризация СВМПЭ обычно осуществляется путем связывания этиленовых мономеров в длинные цепочки СВМПЭ. Как правило, это делается в растворителе с использованием этиленового газа и тетрахлорида титана (TiCl_4) в качестве катализатора [41, 63]. Процесс полимеризации *in situ* СВМПЭ осуществляется в присутствии наполнителей. Во время полимеризации вокруг наполнителя образуется тонкий слой полиэтиленовой пленки. Кроме тетрахлорида титана в качестве катализатора используют и другие соединения такие, как $\text{TpTiCl}_2(\text{Et})$ [64], CpTiCl_3 [65].

В исследовании [65] композит СВМПЭ/ ZrO_2 был получен полимеризацией этилена *in situ* с использованием катализатора Циглера-Натта на основе Ti (CpTiCl_3), нанесенного на поверхность диоксида циркония. Авторы сопоставили механические и трибологические свойства механически смешанного и полимеризованного *in situ* композита. Результаты показали, что полимеризованный композит имел более однородную дисперсность диоксида циркония, чем механически смешанный композит. При испытании на растяжение полимеризованный композит показал значительный прирост модуля упругости и предела текучести. Также композит демонстрирует удовлетворительную износостойкость при содержании диоксида циркония 43 мас. %.

Таблица 3 – Преимущества и недостатки методов смешивания полимерных композитов

Метод смешивания	Преимущества	Недостатки
Сухое (механическая активация)	Простота, скорость	Низкая дисперсность
Смешивание в жидкости	Средняя дисперсность	Токсичность, низкий выход, низкий уровень контроля
Полимеризация наполнителя	Высокая дисперсность, универсальность	Сложность процесса

1.4 Армирующие добавки композиционного материала на основе СВМПЭ

Полимерные композитные материалы на основе СВМПЭ обладают механическими свойствами намного превосходящими ненаполненный СВМПЭ.

1.4.1 Углеродные наполнители

Углеродные наночастицы (УНЧ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), графен, наноалмазы используются в качестве армирующих добавок. Уникальные оптические, электрические, механические и термические свойства этих углеродных материалов создают интерес со стороны научного сообщества для использования их в качестве наполнителей в полимерной матрице. Однородность распределения углеродных наполнителей в матрице и их взаимодействие между макромолекулярными цепями являются ключевыми факторами для получения прочного композита [66, 67]. В работе [66] проводилось исследование сопротивления износу и ползучести композиционного материала, состоящего из СВМПЭ и ПЭВП, армированного многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Было показано, что увеличение содержания углеродных нанотрубок способствует улучшению износостойкости композита. Оптимальное содержание наполнителя, при котором наблюдается прирост предела прочности на растяжение и модуля упругости составляет 1 мас. %.

Авторы работы [68] добавляли в матрицу СВМПЭ частицы наноалмазов и затем исследовали механические и трибологические свойства полученного композита. Показано, что включение 1 мас. % частиц наноалмазов позволяет снизить скорость износа на 72 % и коэффициент трения на 24 % по сравнению с чистым СВМПЭ. При этом увеличение содержания наноалмазов вплоть до 2 мас. % не привело к существенным изменениям механических свойств. В другом исследовании [69] при добавлении частиц наноалмазов общим содержанием 0,3 мас. % авторы смогли добиться значительного увеличения

предела прочности при изгибе (на 47 %) и модуля упругости при изгибе (на 42 %) в сравнении с ненаполненным СВМПЭ.

В качестве наполнителя может использоваться обычный технический углерод (сажа). В работе [70] был получен нанокомпозит на основе СВМПЭ с добавлением сажи методом *in situ* полимеризации с катализатором Цигрера-Натта. Результаты показали, что модуль Юнга и предел прочности при растяжении увеличились на 66 % и 47 %, соответственно, а относительное удлинение на 39 % при содержании сажи 1,6 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания приводит к снижению механических свойств из-за возможной агрегации наполнителя и снижения степени кристалличности. Крупные агрегаты могут являться центрами концентрации напряжений и приводить к снижению механических свойств.

В работе [72] УНТ добавляют в качестве армирующей добавки к матрице СВМПЭ с целью создания композита, применяемого в ортопедических имплантатах. При содержании УНЧ 0,1 мас. % вязкость разрушения увеличивается на 54 %, а прочность на разрыв на 71 % по сравнению с чистым СВМПЭ. Повышение содержания УНЧ до 1 мас. % приводит к приросту модуля упругости и предела текучести, но вязкость разрушения и предел прочности при растяжении существенно снижаются. Механизм упрочнения системы в значительной степени зависит от содержания и однородности распределения УНЧ. Однородность распределения частиц в матрице влияет на упругую деформацию, а плотность упаковки полимера и качество межфазной адгезии между частицами и матрицей определяет прочность композита в процессе пластической деформации.

Сводные данные по влиянию углеродных наполнителей на механические и трибологические свойства представлены в таблице 4

Таблица 4 – Влияние углеродных наполнителей на механические и трибологические свойства чистого СВМПЭ

Материал	Наполнитель	C, мас. %	Обработка	Прирост прочности при растяжении, %	Прирост модуля Юнга, %	Снижение износа, %	Коэф. трения
80%СВМПЭ/ 20%ПЭВП 20 мкм; [66]	МУНТ d=60-100 нм l=5-15 мкм	0,2-2	Лабораторный экструдер	20	36	50	0,12 (0,12)
СВМПЭ 140 мкм; [67]	МУНТ d=60-100 нм l=5-15 мкм	0,2	Шаровая мельница	22,7	5	26	0,21 (0,19)
СВМПЭ 30 мкм; [68]	Нано-алмаз 30-40 нм	0,5-2	Планетарная мельница	-	-	72	0,11 (0,14)
СВМПЭ 500 мкм; [69]	Нано-алмаз	0,1-0,7	Шаровая мельница	-	42	-	-
СВМПЭ; [70]	Сажа	0,5-6	In situ полимеризация	43	66	-	-
70%СВМПЭ/ 30%ПЭВП; [71]	УНВ d=100-200 нм l=30-100 мкм	0,5-3	Лабораторный экструдер	32	20	-	0,44 (0,52)
СВМПЭ 20-30 мкм; [72]	УНЧ 5 мкм	0,1-1	Ультразвуковая обработка	29	124	73	0,25 (0,4)

В скобках указаны значения коэффициента трения чистого СВМПЭ

1.4.2 Другие армирующие частицы

Армирование мягкими частицами улучшает вязкоупругие свойства СВМПЭ, в то время как армирование твердыми частицами может эффективно повысить несущую способность и улучшить износостойкость полимера.

Важными характеристиками наполнителя являются: форма, размер, количественное содержание, однородность распределения, а также адгезия между наполнителем и матрицей. Влияние различных армирующих добавок на трибологические и механические свойства представлены в таблице 5.

В работе [73] изучали влияние частиц цеолита в матрице СВМПЭ на трибологические и механические свойства. Относительное удлинение при разрыве и предел прочности при растяжении снизились, но модуль упругости и ударная вязкость были увеличены на 34 % и 25 %, соответственно, за счет добавления частиц цеолита. Также снизился коэффициент трения, что позволило уменьшить скорость износа на 25 %.

Добавление наноразмерного гидроксиапатита содержанием 7 мас. % в матрицу СВМПЭ приводит к снижению коэффициента трения и скорости износа [74].

Исследование [75] показывает, что добавка дисульфида молибдена (MoS_2) в СВМПЭ при сухом трении позволяет уменьшить скорость износа вдвое по сравнению с чистым полимером, при этом механические свойства изменяются незначительно. Скорость абразивного износа снижается на 30-50 %.

Оценку влияния добавки оксида алюминия в полимерную матрицу СВМПЭ провели авторы работ [76, 77]. Результаты показали, что при содержании оксида алюминия 3 мас. % предел прочности при растяжении увеличивается на 25 %, модуль упругости на 58 %, относительное удлинение при растяжении на 33 %, а предел текучести на 20 %. Добавление микрочастиц оксида алюминия приводит к снижению коэффициента трения в 2,5 раза по сравнению с чистым СВМПЭ.

В работе [68] для создания гибридного композита были выбраны нанопорошки гидроксиапатита и диоксида циркония. Гидроксиапатит поддерживает соответствующий уровень биосовместимости, так как с химической структурой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ он имеет значение коэффициента Ca/P около 1,67, что

аналогично естественной кости. Керамика из диоксид циркония имеет хорошие механические свойства и является биоинертным материалом, поэтому с успехом применяется в медицине. Добавление 10 мас. % гидроксиапатита и до 10 мас. % диоксида циркония в матрицу СВМПЭ сопровождается увеличением модуля упругости, предела текучести и предела прочности при растяжении, в то время как относительное удлинение при растяжении снижается. Модуль упругости и предел текучести образцов с содержанием 10 мас. % гидроксиапатита были улучшены примерно на 41 % и 14 %, соответственно, в сравнении с образцами из чистого СВМПЭ. Добавление диоксида циркония с концентрацией 10 мас. % способствует увеличению модуля упругости и предела текучести примерно на 70 % и 29 %, соответственно, в сравнении с образцами из чистого СВМПЭ, но при этом наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве на 38 %. Также наблюдается увеличение микротвердости на 84 %. Скорость износа и коэффициент трения снижаются при добавлении 10 мас. % диоксида циркония на 88 % и 61 %, соответственно, в сравнении с чистым СВМПЭ.

В работе [82] проводилась оценка влияния микро- и наночастиц карбида бора в матрице СВМПЭ на трибологические и механические свойства. Предел прочности на разрыв всех композиционных образцов находился в диапазоне от 28 до 41 МПа и уменьшался с увеличением содержания микрочастиц наполнителя. Поскольку частицы случайным образом размещаются между полимерными прослойками, снижается когезионная прочность композита. Наноккомпозиты показали несущественное повышение прочности на разрыв по сравнению с исходным СВМПЭ. Добавление 10 мас. % карбида бора приводило к приросту твердости на 70 %. Скорость износа снизилась на 30 % при добавлении частиц B_4C до 8 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания частиц карбида бора приводило к повышенному износу.

Таблица 5 – Влияние различных армирующих наполнителей на механические и трибологические свойства чистого СВМПЭ

Материал	Наполнитель	C, мас. %	Обработка	Прирост прочности при растяжении, %	Прирост модуля Юнга, %	Прирост относительно го удлинения, %	Прирост предела текучести, %	Прирост твердости, %	Снижение износа, %	Коэф. трения
СВМПЭ 45 мкм [73]	Цеолит	10 и 20	Шаровая мельница	-11	34	-11,2	-	-	25	0,4 (0,5)
СВМПЭ [74]	ГАП 100 нм	1 и 7	Шаровая мельница	41	18	-	-	-	80	0,092 (0,15)
СВМПЭ 5-15 мкм [75]	MoS ₂ 1-7 мкм	3-10	Планетарная мельница	22	-	14	-	-	47	0,1 (0,16)
СВМПЭ [76]	Al ₂ O ₃ 50 нм	3	Планетарная мельница	25	58	33	20	-	-	-
СВМПЭ 100-500 мкм [77]	Al ₂ O ₃ 100-500 мкм	5-15	Перемешивание в ступке	-	-	-	-	11	39	0,12 (0,28)
СВМПЭ [78]	ZrO ₂ 20 нм	1-5	Перемешивание в ступке	-	-	-	-	17	64	0,09 (0,15)
90%СВМПЭ /10% п-ГАП [79]	ZrO ₂ <100 нм	2-6	Ультразвуковое перемешивание	55	139	-36	45	84	92	0,058 (0,16)
ПЭВП [80]	TiO ₂ 535 нм	40	Лабораторный экструдер при 210 °С	-	25	-	25	-	-	-
СВМПЭ [81]	TiO ₂ <25 нм	0,25-1	Ультразвуковое перемешивание	30	13	-	10	-	-	-

Продолжение таблицы 5

Материал	Наполнитель	C, мас. %	Обработка	Прирост прочности при растяжении, %	Прирост модуля Юнга, %	Прирост относительно го удлинения, %	Прирост предела текучести, %	Прирост твердости, %	Снижение износа, %	Коэф. трения
СВМПЭ [82]	B ₄ C 2-5 мкм 70-90 нм	2-10	Ультразвуковое перемешивание	2	-	-	-	70	30	0,64 (0,63)
СВМПЭ 150-200 мкм [83]	n-B ₄ C	0,5-2	Ультразвуковое перемешивание	40	-	29	-	19	-	-
СВМПЭ 80-100 мкм [84]	SiO ₂ 5 мкм	0,1-5	-	12	-	4	-	17	45	-
СВМПЭ [85]	ZnO <100 нм	5-20	Шаровая мельница	-35	15	55	-	19	32	0,4 (0,5)

В скобках указаны значения коэффициента трения чистого СВМПЭ

1.5 Вывод по разделу и постановка задач исследований

Результаты проведенного литературного обзора показали, что исследования в области получения полимерного композиционного материала на основе СВМПЭ с добавлением армирующих добавок являются актуальными, поскольку частицы наполнителя позволяют значительно улучшить как механические, так и трибологические свойства конечного продукта. Важными факторами для получения композиционного материала с улучшенными свойствами являются морфология частиц матрицы и наполнителя, однородность распределения и межфазное взаимодействие между матрицей и наполнителем.

Горячее прессование является наиболее часто используемым методом консолидации композитов из СВМПЭ, но одним из перспективных представляется метод искрового плазменного спекания, поскольку он позволяет значительно сократить продолжительность спекания. Результаты литературного обзора показали, что метод СПС редко применяется для полимерных материалов, поскольку не все установки способны работать при низких температурах (100-250 °C).

При выборе наполнителя для композиционного материала нужно руководствоваться целевой областью применения конечного продукта. Можно отметить, что все рассмотренные углеродные наполнители при содержании до 3 мас. % позволяют повысить механические и трибологические свойства при условии, что удалось достигнуть однородного распределения частиц наполнителя и удовлетворительной адгезии между компонентами композита. Наиболее эффективными керамическими наполнителями являются карбид бора, оксид алюминия, диоксид циркония, гидроксиапатит.

В ходе литературного обзора выявлено, что работ, в которых исследуются высоконаполненные композиты, не так много. Исследования в области создания высоконаполненных композитов являются перспективными с точки зрения получения материала специального назначения.

Цель работы – экспериментальная оценка влияния и оптимизация содержания добавки на структурные свойства и трибологические характеристики композита на основе СВМПЭ и частиц карбида бора.

Задачи работы:

1. исследовать влияние температуры спекания на плотность и твердость образцов из чистого СВМПЭ и композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием частиц карбида бора 25, 50 и 75 об. %;
2. исследовать влияние размера частиц наполнителя на плотность и твердость композиционного материала на основе СВМПЭ с содержанием частиц карбида бора 75 %;
3. оценить влияние температуры спекания на фазовый состав и параметры кристаллической структуры образцов из чистого СВМПЭ и композита с содержанием карбида бора 50 %;
4. исследовать влияние содержания наполнителя на трибологические характеристики композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора;
5. предоставить практические рекомендации по использованию результатов магистерской диссертации.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы исследования

В качестве объекта исследования в работе был выбран чистый порошковый СВМПЭ и полимерный композиционный материал на основе СВМПЭ с наполнителем в виде частиц карбида бора. Использовали СВМПЭ марки GUR 2122 (Celanese, Германия) с молекулярной массой $4,2 \times 10^6$ г/моль, который представляет собой белый порошок со средним размером частиц 15 ± 5 мкм (размеры агломератов 120 ± 20 мкм), температура плавления ($T_{пл}$) – 140 °С, значение насыпной плотности – от $0,2$ до $0,25$ г/см³, теоретическая плотность – не менее $0,93$ г/см³. Марка СВМПЭ GUR 2122 используется для изготовления композита с высоким содержанием наполнителя.

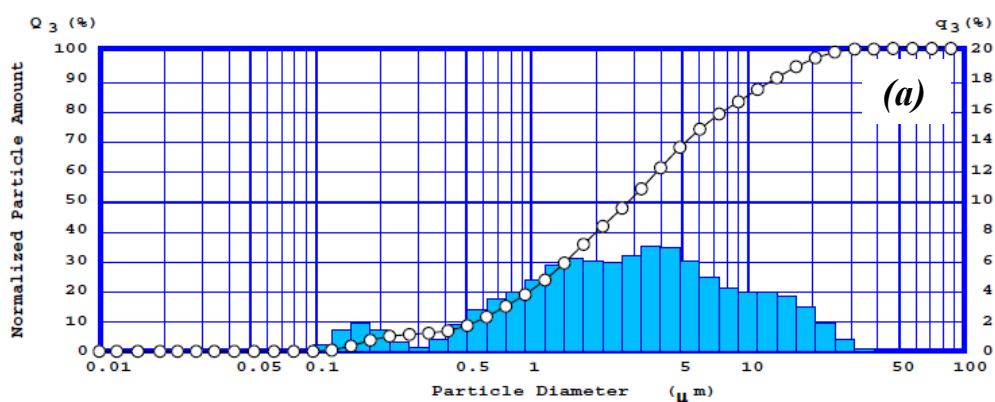
В качестве наполнителя использовали порошки карбида бора, указанные в таблице 6

Таблица 6 – Используемые порошки карбида бора

Производитель	Средний размер частиц, мкм	Теоретическая плотность, г/см ³
Plasmachem GmbH (Германия)	0,046	2,51
ОКБ-БОР (Россия)	3	
Plasmotherm, (Россия)	60	
Plasmotherm, (Россия)	160	

Результаты гранулометрического состава микропорошка «ОКР-БОР» и нанопорошка «Plasmachem GmbH» были получены методом лазерной дифракции (рисунок 8).

SHIMADZU SALD-7101 (SALD-7101-WEA1:V1.02)				
(File Name) B4C2_01		(Sample #) 1		
(Sample ID) B4C		(Time) 18:30:57		
(Date) 15/05/15				
R Index=2.65-0.001	Median D : 2.851 Modal D : 3.564	Mean V : 2.647 Std Dev : 0.534	10.0%D : 0.556 50.0%D : 2.851 90.0%D : 13.307	S Level : 0 D Func : None D Shift : 0



SHIMADZU SALD-7101 (SALD-7101-WEA1:V1.02)				
(File Name) B4C_HH_01		(Sample #)		
(Sample ID)		(Time) 18:09:51		
(Date) 13/03/15				
R Index=2.65-0.501	Median D : 0.029 Modal D : 0.028	Mean V : 0.030 Std Dev : 0.072	10.0%D : 0.025 50.0%D : 0.029 90.0%D : 0.038	S Level : 0 D Func : None D Shift : 0

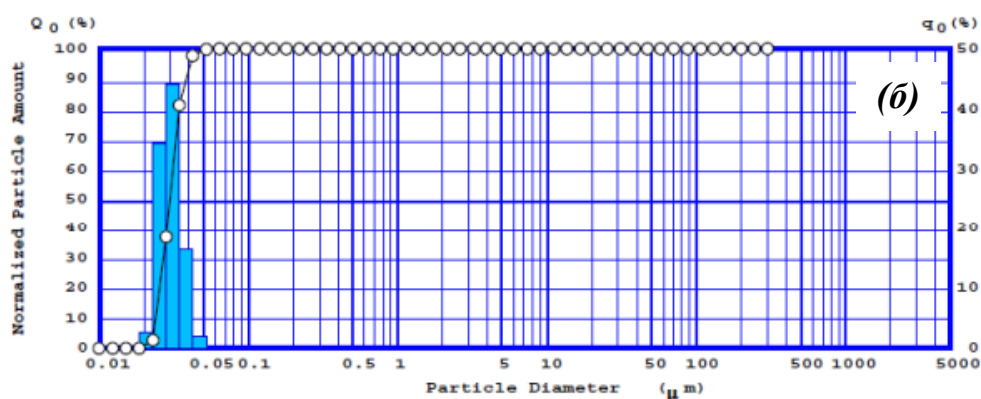


Рисунок 8 – Гранулометрический состав по данным лазерной дифракции микропорошка «ОКР-БОР» (а); и нанопорошка «Plasmachem GmbH» (б)

2.2 Технология получения изделий

Получение композиционной смеси методом механического перемешивания в шаровой мельнице

Механические смеси СВМПЭ и наполнителя получали методом сухого перемешивания в шаровой мельнице МШЛ-1 при скорости 30 оборотов в минуту в течение 24 часов (рисунок 9). В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 3 мм. Соотношение массы смеси к массе

мельющих тел составляет 1:4. В работе исследовали ПКМ с объемной долей наполнителя 25, 50 и 75 %.



Рисунок 9 – Шаровая лабораторная мельница МШЛ-1

После обработки порошков в шаровой мельнице производили дополнительное перетирание смеси в агатовой ступке в течение 15 минут. Предварительные результаты экспериментов по дополнительному перетираю порошковой смеси в агатовой ступке показали, что относительная плотность образцов увеличивается в среднем от 1,5 до 2 %.

Консолидация образцов методом искрового плазменного спекания

Спекание проводили на установке электроимпульсного плазменного спекания SPS-1500A (SPS SYNTEX INC, Япония). Спекание образцов из чистого СВМПЭ без добавления наполнителей проводили в широком интервале температур от 125 до 210 °С с шагом в 10 °С, скорость нагрева 20 °С/мин., время выдержки 10 мин., давление прессования 40 МПа. В работе использовали пресс-форму из твердого сплава ВК6 диаметром 10 мм (рисунок 10).



Рисунок 10 – Установка искрового плазменного спекания SPS-1500A и пресс-форма из твердого сплава ВК6

На основе полученных данных были выбраны температурные режимы для спекания полимерного композиционного материала с добавлением частиц карбида бора. Композиционные образцы спекали при температурах 145, 180 и 210 °С. Другие параметры консолидации были неизменны.

2.3 Методика исследования

Плотность

Результаты измерений линейных размеров получали, используя цифровой толщиномер Mitutoyo ID F-150 с точностью 0,001 мм, аналитические весы Shinko Denshi AJ-4200CE с точностью 0,001 г. Формула для определения величины плотности:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, г/см³; m – масса образцов, г; V – объём, см³;

Теоретическую плотность композиционных полимерных образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \rho_m V_m + \rho_n V_n \quad (2)$$

где ρ_m и ρ_n – теоретическая плотность матрицы и наполнителя; V_m и V_n – объемная доля матрицы и наполнителя;

Степень кристалличности

Величина теоретической плотности СВМПЭ зависит от соотношения его фаз. Аморфные и кристаллические участки в полимерах не являются разными фазами, поскольку физически невозможно разделение этих участков без разрыва химических связей, а кристаллические участки слишком малы и одна и та же молекула проходит через ряд аморфных и кристаллических областей [86]. Поэтому разделение полимера на кристаллические и аморфные области является условным.

Соотношение между крупнокристаллическими областями в общем объеме смеси и наноразмерной квазикристаллической (условно аморфной) фазой в ряде работ характеризуется «степенью кристалличности». «Степень кристалличности» полимера не является константой, поскольку зависит от целого ряда факторов (от строения и конфигурации макромолекул, условий синтеза и др.). Абсолютную величину «степени кристалличности» определить невозможно; делается предположение о кажущейся «степени кристалличности» образцов, которые представляют собой двухфазную систему: идеально кристаллическая область и неупорядоченная условно аморфная область.

В работе [86] «степень кристалличности» образцов из чистого СВМПЭ рассчитывали по формуле:

$$\chi(\%) = \frac{\rho_k(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_k - \rho_a)} \quad (3)$$

где ρ – плотность образца, г/см³; ρ_k – плотность кристаллической фазы, 0,999 г/см³; ρ_a – плотность аморфной фазы, 0,852 г/см³.

Количественная оценка условной «степени кристалличности» в нашем исследовании делается только для сопоставления характеристик образцов друг с другом в предположении о том, что полученные образцы имеют полностью беспористую структуру, а изменение значений плотности связано с изменением соотношения условно аморфной и кристаллической фаз, плотность которых в

процессе спекания не изменяется. Следует уточнить, что данное предположение относится только к образцам, полученным из чистого СВМПЭ.

Твердость по Шору Д

Измерения твердости по Шору Д проводили на приборе «Восток-7» (рисунок 11). Измерения твёрдости каждого образца проводили не менее пяти раз. Образцы из чистого СВМПЭ, полученные при температурах 125 и 135 °С, в процессе повторных измерений разрушались, что указывает на недостаточную связность структуры. Для предотвращения разрушений оба образца были зафиксированы в жестком компаунде.

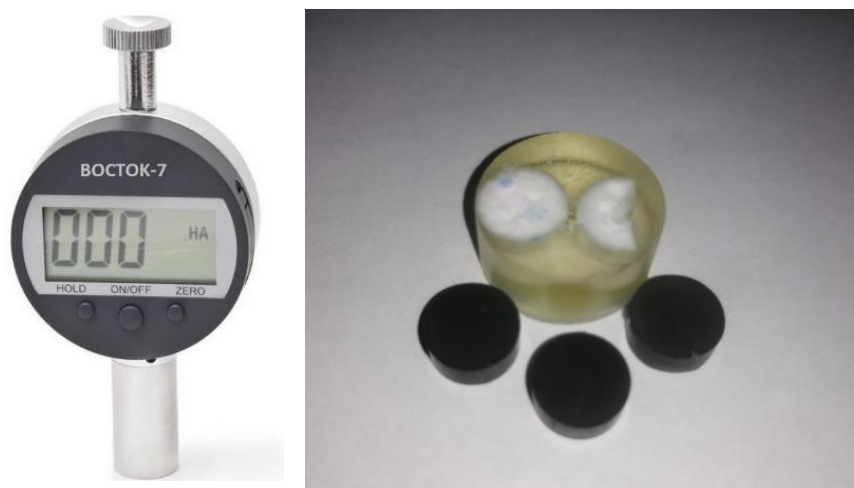


Рисунок 11 – Прибор для измерения твердости по Шору Д и исследуемые образцы

Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) в следующих режимах: излучение CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), углы сканирования от 3 до 60 ° с шагом 0,04 °, экспозиция в каждой точке 1 с. По полученным результатам методом полнопрофильного анализа определяли тип и параметры кристаллической структуры. Методом Холла-Вильямсона оценивали средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину относительных микронапряжений (микродеформаций) кристаллитов. Расчёт проводили в программе PowderCell 2.23 с использованием базы данных PDF-4+.

Чтобы проверить, насколько изменяется теоретическая плотность кристаллической фазы СВМПЭ в процессе спекания, был проведен рентгенофазовый анализ исходного порошка и образцов, полученных при температурах 145 и 180 °С, а также композита с содержанием В₄С, равным 50 об. %. Из полученных данных рассчитывали параметры кристаллической структуры каждой кристаллической фазы, на основании которых находили теоретическую плотность образцов и «степень кристалличности».

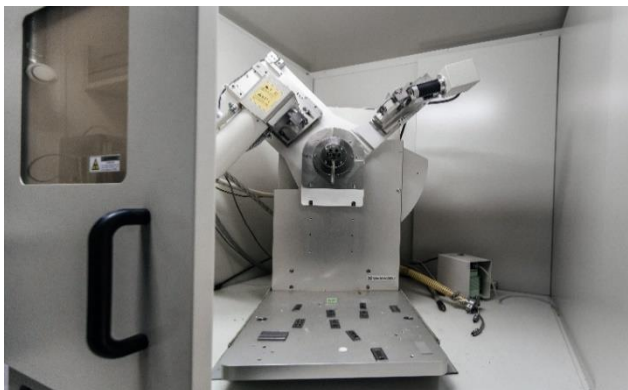


Рисунок 12 – Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S

Измерение износа и коэффициента трения

Испытания трибологических характеристик проводили на установке Tribotechnic (Франция) по методике «Pin-on-Disk» (рисунок 13). В качестве контртела использовали стальной шарик диаметром 3 мм, который был закреплен на конце индентора. Нагрузка на индентор в процессе измерений составляла 5 Н, скорость вращения образца 0,25 мм/с, диаметр трека 2 мм, продолжительность испытаний каждого образца составляла 33 минуты. Величину объемного износа образцов после испытаний определяли методом профилирования треков износа (профилометр Tribotechnic, Франция).

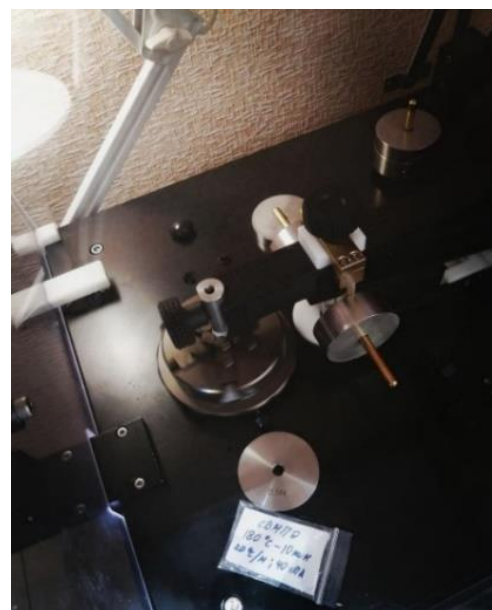


Рисунок 13 – Оборудование для испытаний методом «Pin-on-Disk»

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование структуры композиционного материала проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония – рисунок 14а). Исследуемые образцы покрывались тонким слоем платины, чтобы обеспечить эффект отражения электронов с поверхности образца.

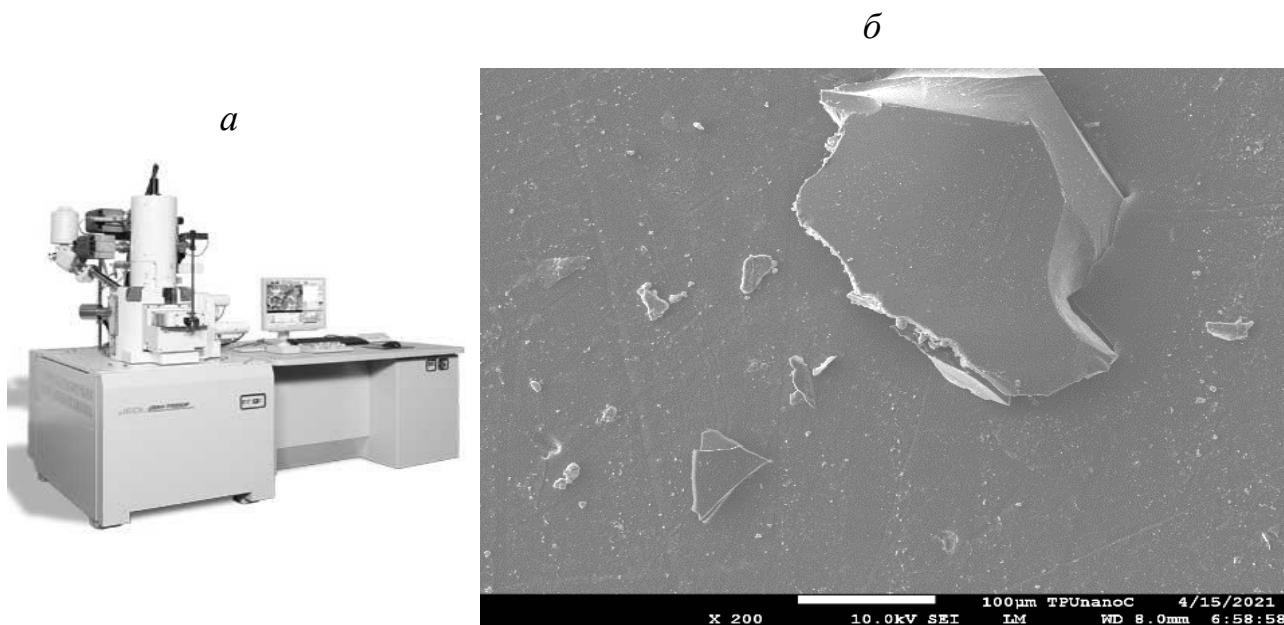


Рисунок 14 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (а); СЭМ-изображение отдельных частиц B_4C на поверхности СВМПЭ (б)

При интерпретации изображений, полученных в режиме детектирования отраженных электронов (BSE), фазовый контраст в композиционных образцах не наблюдался, что может быть связано с низкой разностью электронной плотности материалов (рисунок 14б).

На рисунке 15 представлена морфология поверхности композиционного образца с содержанием карбида бора 75 %. Поверхность этого образца травил ионным пучком в течение трех дней с целью выявления морфологического контраста отдельных компонентов композита в приповерхностном слое: можно видеть отдельные частицы карбида бора в вытравленной матрице СВМПЭ.

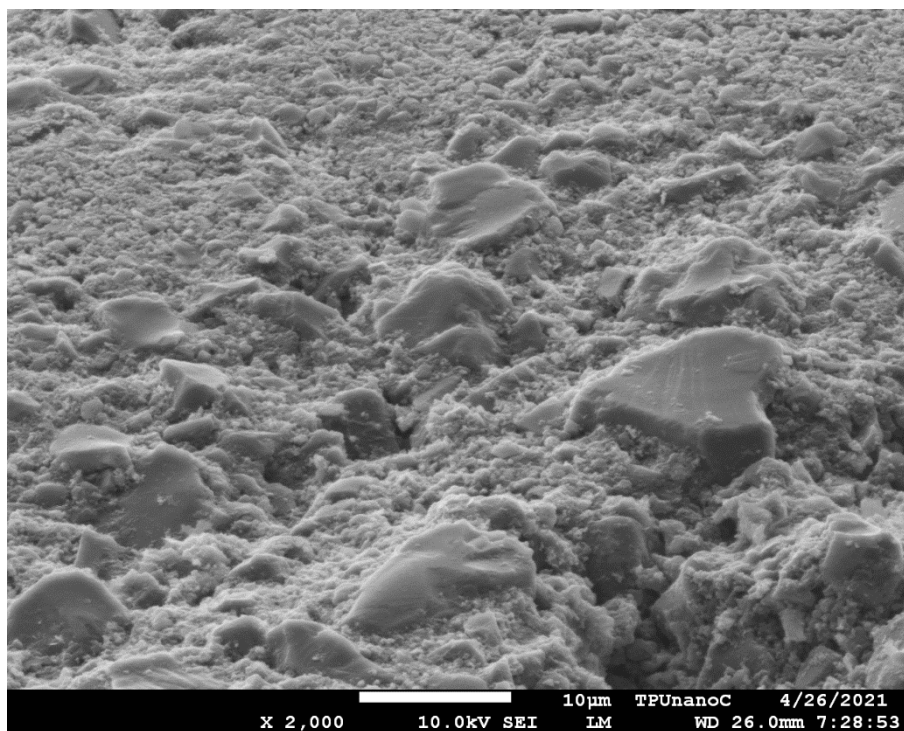


Рисунок 15 – Морфология композиционного образца с содержанием B_4C 75%, после ионного травления

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич

Школа	ИШНПТ	Отделение Школа	ОМ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования.
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.
Перечень графического материала	
1. Оценка конкурентоспособности ИП 2. Матрица SWOT 3. Диаграмма Ганта 4. Бюджет НИ 5. Основные показатели эффективности НИ	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2021
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кашук Ирина Вадимовна	К.т.н доцент		08.02.21

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич		08.02.21

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Основная цель данного раздела – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской работы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель работы – разработка полимерного композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и частиц карбида бора (B_4C), полученного методом искрового плазменного спекания (СПС). Проведена оценка ударопрочности.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

В ходе исследования были рассмотрены два конкурирующих материала, используемых в качестве бронекomпонентов в средствах индивидуальной бронезащиты:

- 1) Изделия из высокопрочного арамидного волокна;
- 2) Стальные бронепластины марки 45Х2НМФБА (сталь 96);

Детальный анализ необходим, т.к. каждый материал имеет свои достоинства и недостатки. В таблице 10 показано сравнение разработок конкурентов и разработки данного НИ с точки зрения технических и экономических критериев оценки эффективности.

Таблица 10 – Сравнение конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Актуальность исследования	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
2. Ударопрочность	0,2	4	2	5	0,8	0,4	1
3. Удельный вес	0,18	4	5	1	0,72	0,9	0,18
4. Трещиностойкость	0,05	4	5	2	0,2	0,25	0,1
5. Долговечность	0,1	4	2	5	0,4	0,2	0,5
6. Простота изготовления	0,07	3	4	2	0,21	0,28	0,14
7. Эффективность	0,08	4	2	5	0,32	0,16	0,4
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Цена сырья	0,12	3	5	3	0,36	0,6	0,36
2. Предполагаемый срок эксплуатации	0,03	4	2	5	0,12	0,06	0,15
3. Финансирование научной разработки конкурентных товаров и разработок	0,07	5	3	2	0,35	0,21	0,14
Итого	1	40	33	34	3,98	3,36	3,37

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания, определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i = 3,98$$

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл показателя.

Проведенный анализ конкурентных технических решений показал, что исследование является наиболее актуальным и перспективным, имеет конкурентоспособность.

4.1.2 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта, в этой работе проведен SWOT-анализ с детальной оценкой сильных и слабых сторон исследовательского проекта, а также его возможностей и угроз.

Первый этап, составляется матрица SWOT, в которую описаны слабые и сильные стороны проекта и выявленные возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны	Слабые стороны
С1. Низкий удельный вес	Сл1. Относительно высокая стоимость исходных материалов.
С2. Высокая ударопрочность	Сл2. Долгое время подготовки образца, используемого при проведении научного исследования.
С3. Высокая степень защиты от запреградной травмы	Сл3. Высокие требования к экспериментальному оборудованию.
С4. Простота технологии получения материала	Сл4. Эксперименты имеют большие погрешности и неопределенности.
С5. Низкая вероятность получения брака	Сл5. Сложность изготовления изделий большого размера
Возможности	Угрозы
В1. Использование оборудования ИНШПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН.	У1. Снижение стоимости разработок конкурентов.
В2. Появление потенциального спроса на новые разработки.	У2. Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок.
В3. Внедрение технологии в военно-промышленный комплекс.	
В4. Внедрение на мировой рынок, экспорт за рубеж.	

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 12-15

Таблица 12 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	+	+
	B2	+	+	+	0	+
	B3	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+

Таблица 13 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	0	-	+	+	-
	B2	-	0	+	-	+
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-

Таблица 14 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	+	+	-	-	-
	У2	+	+	-	-	-

Таблица 15 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	-	-	-	0	+
	У2	-	-	-	-	-

Результаты анализа представлены в итоговую таблицу 16

Таблица 16 – Итоговая таблица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта С1. Низкий удельный вес. С2. Высокая ударопрочность. С3. Высокая степень защиты от запреградной травмы. С4. Простота технологии получения материала. С5. Низкая вероятность получения брака.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта Сл1. Отсутствие ссылок и материалов для соответствующих научных исследований. Сл2. Долгое время подготовки образца, используемого при проведении научного исследования.
--	--	---

Продолжение таблицы 16

		<p>Сл3. Высокие требования к экспериментальному оборудованию.</p> <p>Сл4. Эксперименты имеют большие погрешности и неопределенности.</p> <p>Сл5. Сложность изготовления изделий большого размера</p>
<p>Возможности</p> <p>В1. Использование оборудования ИНШПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН.</p> <p>В2. Появление потенциального спроса на новые разработки.</p> <p>В3. Внедрение технологии в военно-промышленный комплекс.</p> <p>В4. Внедрение на мировой рынок, экспорт за рубеж.</p>	<p>Направления развития</p> <p>В1С1С2С3С4С5. Оборудование ИШНПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН позволяют изготавливать композиционный материал по данной технологии.</p> <p>В2С1С2С3С5. Низкий удельный вес, высокая ударопрочность продукции, низкий процент брака являются хорошим основанием для появления спроса на новые разработки.</p> <p>В3С1С2С3С4С5. Улучшенные эксплуатационные характеристики, простота технологии получения композиционного материала создают возможность внедрения материала в военно-промышленный комплекс.</p> <p>В4С1С2С3С4С5. Создание композиционного материала с лучшими характеристиками в сравнении с зарубежными аналогами позволит внедрить продукцию на мировой рынок.</p>	<p>Сдерживающие факторы</p> <p>В1Сл3Сл4. Использование новейшего оборудования для удовлетворения требований исследований, также может уменьшить экспериментальную ошибку и предотвратить появление брака.</p> <p>В2Сл3Сл5. Создание изделий большого размера требует соответствующего оборудования и пресс-форм.</p>
<p>Угрозы</p> <p>У1. Снижение стоимости разработок конкурентов.</p> <p>У2. Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок.</p>	<p>Угрозы развития</p> <p>У1С1С2. Несмотря на снижение стоимости разработок конкурентов, наши продукты имеют лучшие эксплуатационные характеристики.</p> <p>У2С1С2. Наши продукты обладают лучшими свойствами, являются более привлекательными мировом рынке.</p>	<p>Уязвимости:</p> <p>У1Сл5. Сложность изготовления изделий габаритных размером является недостатком, который могут использовать конкуренты.</p>

В результате SWOT-анализа показано, что на преимущества разрабатываемой технологии преобладают над ее недостатками. Данные недостатки, которые на данный момент на практике не устранены, но в теории уже есть возможности для их устранения. Результаты анализа учтены в дальнейшей научно-исследовательской разработке.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления.

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 17

Таблица 17 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Научный руководитель
	2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Инженер, научный руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Обзор научной литературы	Инженер
	4	Выбор методов исследования	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование эксперимента	Инженер, научный руководитель
	6	Подготовка порошковых смесей с различным объемных содержанием наполнителя	Инженер

Продолжение таблицы 17			
Теоретические и экспериментальные исследования	7	Консолидация образцов на установке искрового плазменного спекания	Инженер
	8	Исследование структуры и свойств получившихся образцов	Инженер, Научный руководитель
Обобщение и оценка результатов	9	Обработка полученных данных	Инженер
	10	Оценка правильности полученных результатов	Инженер, Научный руководитель
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки	Инженер

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{mini}} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (4)$$

где $t_{\text{ож}i}$ — ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;

t_{mini} — минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{max}i}$ — максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}, \quad (5)$$

где T_{pi} — продолжительность одной работы, рабочие дни;

t_{oji} – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

Ч_i – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой (6):

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \quad (6)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{кал.инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48 \quad (7)$$

где $T_{кал}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{вых}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 18

Таблица 18 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ож\acute{e}i}$, чел-дни			
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	2	-	3	-	2,4	-	2,4	4














Продолжение таблицы 18								
2. Календарное планирование выполнения ВКР	2	5	3	8	2,4	6,2	6,2	6
3. Обзор научной литературы	-	7	-	11	-	8,6	8,6	13
4. Выбор методов исследования	-	2	-	4	-	2,8	2,8	4
5. Планирование эксперимента	2	4	3	6	2,4	4,8	4,8	7
6. Подготовка порошковых смесей с различным объемным содержанием наполнителя	-	3	-	7	-	4,6	4,6	7
7. Консолидация образцов на установке искрового плазменного спекания	-	8	-	14	-	10,4	10,4	15
8. Исследование структуры и свойств получившихся образцов	3	8	5	14	3,8	10,4	10,4	15
9. Обработка полученных данных	-	8	-	14	-	10,4	10,4	15
10. Оценка правильности полученных результатов	3	7	5	9	3,8	7,8	7,8	12
11. Составление пояснительной записки		8		15	-	8,8	8,8	13
Итого:	12	60	19	102	14,8	76,8	77,2	114

Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – инженер.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 19).

Таблица 19 – Диаграмма Ганта

№	Вид работ	Исп	T _{кi} , кал. дн.	Продолжительность работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение технического задания,	Исп1	4	■											

№	Вид работ	Исп	T_{ki} кал. дн.	Продолжительность работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	утверждение плана-графика														
2	Календарное планирование выполнения ВКР	Исп1 Исп2	6												
3	Обзор научной литературы	Исп2	13												
4	Выбор методов исследования	Исп2	4												
5	Планирование эксперимента	Исп1 Исп2	5												
6	Подготовка порошковых смесей с различным объемным содержанием наполнителя	Исп2	7												
7	Консолидация образцов на установке искрового плазменного спекания	Исп2	15												
8	Исследование структуры и свойств полученных образцов	Исп2	11												
9	Обработка полученных данных	Исп2	15												
10	Оценка правильности полученных результатов	Исп1 Исп2	9												
11	Составление пояснительной записки	Исп2	16												

Примечание:



– Исп. 1 (Научный руководитель),  – Исп. 2 (Инженер)

4.3 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);

- накладные расходы НИР.

4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Материальные затраты — это затраты организации на приобретение сырья и материалов для создания готовой продукции.

К данной статье расходов относится стоимость материалов, покупных изделий, полуфабрикатов и других материальных ценностей, расходуемых непосредственно в процессе выполнения работ над объектом проектирования. Сюда же относятся специально приобретенное оборудование, инструменты и прочие объекты, относимые к основным средствам, стоимостью до 40 000 руб. включительно. Цена материальных ресурсов определяется по соответствующим ценникам или договорам поставки. Кроме того статья включает так называемые транспортно-заготовительные расходы, связанные с транспортировкой от поставщика к потребителю, хранением и прочими процессами, обеспечивающими движение (доставку) материальных ресурсов от поставщиков к потребителю. Сюда же включаются расходы на совершение сделки купли-продажи (т.н. транзакции). Приближенно они оцениваются в процентах к отпускной цене закупаемых материалов, как правило, это 5 - 20 %. Исполнитель работы самостоятельно выбирает их величину в указанных границах.

Таблица 20 – Затраты на получение исследуемых образцов

Наименование статей	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Итого затраты, руб.
Порошок СВМПЭ GUR 2122	кг	0,1	10000	1000
Порошок карбида бора	кг	0,2	20625	2063
Мелящие тела из диоксида циркония	кг	0,2	5850	1170
Пластиковый контейнер для перемешивая порошков	шт	10	15	150
Перчатки лабораторные	пар	50	26	1300

Продолжение таблицы 20				
Комплект канцелярских принадлежностей	шт.	2	500	1000
Итого:				6683

4.3.2 Расчет амортизации специального оборудования

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

$$H_A = \frac{1}{n}, \quad (8)$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m, \quad (9)$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Таблица 21 – Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во ед.	Срок полезного использования, лет	Время использования, мес.	H_A , %	Цена оборудования, руб.	Амортизация
	2	3	4	5	6	7	8
1	Установка искрового плазменного спекания SPS-1500A	1	10	0,27	10	10 000 000	22500
2	Гидравлический пресс IP-500M авто	1	10	0,15	10	941000	1180
3	РФА- установка Shimadzu XRD 7000	1	10	0,2	10	7000000	10500
3	Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM 7500F	1	7	0,1	14	18000000	21430
4	Прибор для измерения твердости по Шору D	1	3	0,1	10	15000	45

Продолжение таблицы 21							
5	Машина для испытания износостойкости TRIBOtester	1	5	0,2	20	2000000	6700
Итого:		62350 руб.					

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата $З_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (10)$$

где $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 18).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_{\partial}} = \frac{38050 \cdot 10,3}{246} = 1593,2 \text{ руб.}, \quad (11)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.; F_{∂} – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_{\partial}} = \frac{21611 \cdot 11,2}{213} = 1136,4 \text{ руб.}. \quad (12)$$

Должностной оклад работника за месяц:

- для руководителя:

$$З_m = З_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_{\partial}) k_p = 19513 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 38050 \text{ руб.} \quad (13)$$

- для инженера:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{нр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 11083 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 21611 \text{ руб.}, \quad (14)$$

где $З_{\text{мс}}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{\text{нр}}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 22 – Баланс рабочего времени исполнителей

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52/14	104/14
- выходные дни		
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48/5	24/10
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 23 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$З_{\text{мс}}, \text{руб.}$	$k_{\text{нр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}, \text{руб.}$	$З_{\text{он}}, \text{руб.}$	$T_{\text{р}}, \text{раб.дн.}$	$З_{\text{осн}}, \text{руб.}$
Руководитель	19513	0,3	0,2	1,3	38050	1593,2	14,8	23583,8
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	76,8	134567,3
Итого:								158151,1

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} = 0,15 \cdot 23583,8 = 3537,6 \text{ руб.} \quad (15)$$

– для инженера:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} = 0,15 \cdot 134567,3 = 20185,1 \text{ руб.} \quad (16)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (23583,8 + 3537,6) = 8136,4 \text{ руб.} \quad (17)$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (23583,8 + 3537,6) = 8136,4 \text{ руб.} \quad (18)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2021 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

4.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле

$$З_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{пр}, \quad (19)$$

где $k_{пр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,16.

4.3.7 Бюджетная стоимость НИР

Таблица 24 – Группировка затрат по статьям

Статьи							
1	2	3	4	5	6	7	8
Сырье, материалы	Амортизация	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов	Накладные расходы	Стоимость бюджета
6683	62350	158151,1	23722,7	54562,1	305468,9	48875	354343,9

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет НИ «Исследование структуры и свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, изготовленного методом СПС» по форме, приведенной в таблице 25. В таблице также представлено

определение бюджета затрат двух конкурирующих научно-исследовательских проектов.

Таблица 25 – Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
		Текущий Проект	Исп.2	Исп.3	
1	Материальные затраты НИР	6683	9220	8954	Пункт 4.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	62350	64725	78562	Пункт 4.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	158151,1	148391	148391	Пункт 4.2.3.3
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	23722,7	22258,7	22258,7	Пункт 4.2.3.3
5	Отчисления во внебюджетные фонды	54562,1	51194,9	51194,9	Пункт 4.2.3.4
6	Накладные расходы	48875	49776,6	49776,6	Пункт 4.2.3.5
Бюджет затрат НИР		354343,9	345566	359127	Сумма ст. 1- 6

Где: *Исп.2 – Аналог 1; Исп.3- Аналог 2*

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

4.4.1 Интегральный показатель финансовой эффективности

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получен в процессе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принят за базу расчета (как

знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве аналогов данной НИР рассмотрены:

- 1) Изделие из высокопрочного арамидного волокна;
- 2) Стальные бронепластины марки 45Х2НМФБА (сталь 96).

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (20)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

$\Phi_{\text{текущ.проект}} = 354343,9$, $\Phi_{\text{исп.1}} = 331566$ руб, $\Phi_{\text{исп.2}} = 359127$ руб.

$$I_{\text{финр}}^{\text{тек.пр.}} = \frac{\Phi_{\text{тек.пр.}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{354343,9}{359127} = 0,98;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}} = \frac{\Phi_{\text{исп.2}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{345566}{359127} = 0,96;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.3}} = \frac{\Phi_{\text{исп.3}}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{359127}{359127} = 1.$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по трем вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшим перевесом признан более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

4.4.2 Интегральный показатель ресурсоэффективности

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов выполнения НИР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 26).

Таблица 26 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1. Безопасность при производстве	0,1	4	3	2
2. Удельный вес	0,3	4	5	2
3. Эксплуатационные характеристики	0,3	5	3	5
4. Механические свойства	0,2	4	3	5
5. Экологичность производства	0,1	5	4	3
ИТОГО	1	4,4	3,7	3,6

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p1} = 0,1 \cdot 4 + 0,3 \cdot 4 + 0,3 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,1 \cdot 5 = 4,4;$$

$$I_{p2} = 0,1 \cdot 3 + 0,3 \cdot 5 + 0,3 \cdot 3 + 0,2 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4 = 3,7;$$

$$I_{p3} = 0,1 \cdot 2 + 0,3 \cdot 2 + 0,3 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 + 0,1 \cdot 3 = 3,6$$

4.4.3 Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки

Вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр}^{исп.i}}. \quad (21)$$

$$I_{исп.1} = \frac{4,4}{0,98} = 4,48 \quad I_{исп.2} = \frac{3,7}{0,96} = 3,85, \quad I_{исп.3} = \frac{3,6}{1} = 3,6$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 27).

Таблица 27 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,98	0,96	1

<i>Продолжение таблицы 27</i>				
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,4	3,7	3,6
3	Интегральный показатель эффективности	4,48	3,85	3,6
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,85	0,8

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 1 (текущий проект). Наш проект является более эффективным по сравнению с конкурентами.

4.5 Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 114 дней; общее количество дней, в течение которых работал инженер, составляет 104 дня; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 26 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 354343,9 руб;

4. Результат оценки эффективности ИР показывает следующие выводы:

- значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,98, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

- значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,4, по сравнению с 3,7 и 3,6;

- значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 4,48, по сравнению с 3,95 и 3,6, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич

Школа	ИШНПТ	Отделение (НОЦ)	ОМ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Тема ВКР:

Исследование структуры и свойств композиционного материала на основе СВМПЭ и частиц карбида бора, изготовленного методом СПС	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p><i>В качестве объекта исследования в работе был выбран композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с добавлением частиц карбида бора (B_4C), полученный методом искрового плазменного спекания (СПС).</i></p> <p><i>Область применения: детали и элементы конструкций в машиностроении, ударопрочные элементы индивидуальной и коллективной бронезащиты.</i></p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – Приводятся положения Трудового кодекса Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 20.04.2021), нормы и стандарты использованные в работе (ГОСТы, СНиПы и другие правовые документы); – Рабочее место в соответствии с ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ и ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ; – При наличии вредных и опасных факторов на рабочем месте необходимо обеспечить работников дополнительными компенсациями.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<p><i>Вредные и опасные факторы и методы их предотвращения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Недостаточная освещенность рабочей зоны; – Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны

	<ul style="list-style-type: none"> – Химически вредные вещества в воздухе рабочей зоны – Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которое может произойти через тело человека; – Движущиеся машины и механизмы; – Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов;
3. Экологическая безопасность:	<p>– Полиэтилен является экотоксичным отходом, он принадлежит ко второму классу опасности. Загрязнение атмосферы и гидросферы при работе с порошковыми материалами выявлено не было. Однако важным вопросом остается правильная утилизация полимерных отходов. В разделе рассмотрены возможные методы утилизации и переработки полиэтилена.</p>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>– Типичная ЧС – возникновение пожара в помещении лаборатории. Для ее предотвращения необходимо соблюдать правила эксплуатации при работе с нагревательными и воспламеняющимися установками, ознакомиться с планом эвакуации, установить необходимые средства оповещения и пожаротушения согласно нормативным документам</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	22.02.2021
---	-------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Скачков Лариса Александровна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич		

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Научно-исследовательская работа была выполнена в Научно-образовательном инновационном центре «Нanomатериалы и нанотехнологии», ТПУ. Рабочее место, где была выполнена основная работа, находится в 018 аудитории 10 корпуса ТПУ по адресу проспект Ленина, 2.

Цель данного раздела выпускной квалификационной работы - провести анализ вредных и опасных факторов при исследовании структуры и свойств композитов на основе СВМПЭ с добавлением частиц карбида бора. Процесс изготовления образцов включает в себя процесс смешивания порошковых компонентов, последующее спекание, подготовку и дальнейшие испытания получившихся изделий. В данном разделе рассмотрено воздействие вредных и опасных факторов на человека и окружающую среду в процессе данного исследования. Рассмотрены вопросы, связанные с организацией рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды.

Используемое в работе оборудование и материалы, при несоблюдении техники безопасности, несут потенциальную опасность для здоровья работника, кроме того, на рабочем месте возможны различные чрезвычайные ситуации, например пожар, поэтому обнаружение вредных и опасных факторов и минимизация их воздействия на работника является важной задачей.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Специальные правовые нормы трудового законодательства. В соответствии с Постановлением Минтруда РФ и Минобразования РФ от 13 января 2003 г. N 1/29 [91] все работники и руководитель обязаны проходить обучение по охране труда и проверку знания требований охраны труда для обеспечения профилактических мер по сокращению производственного травматизма и профессиональных заболеваний.

Когда исследование подразумевает взаимодействие с химически опасными веществами, такие условия труда относятся к вредным условиям.

Регулирование рабочих процессов, выплат и предоставления дополнительных льгот работникам, занятым на вредных производствах, осуществляется статьями 219, 92, 117, 147 ТК РФ [92]. В частности, в соответствии с требованиями, изложенными в ст.147 ТК РФ, в 2017 году сотрудники обладают правом на получение доплат за труд во вредных условиях.

При работе с опасными и вредными веществами требуется использовать СИЗ для защиты органов зрения, рук, а также дыхательных путей. Перед началом работы в лаборатории работника необходимо обеспечить фартуком и (или) халатом из хлопчатобумажной ткани, резиновыми и хлопчатобумажными перчатками, очками или масками в зависимости от вида работ.

Правом работодателя является увеличение оговоренного в законе процента доплаты с учетом тяжести и вредности условий, в которых сотрудник выполняет свои трудовые функции. Конкретизация размеров подобных надбавок подлежит закреплению в специальных документах, подобных:

- индивидуальным трудовым договорам;
- коллективным договорам;
- локальным нормативным актам.

Кроме денежных выплат, специалисты, выполняющие трудовые функции под воздействием вредных факторов, вправе требовать:

- сокращения рабочей недели до 36 часов;
- предоставления ежегодного дополнительного отпуска на срок от 7 дней;
- периодические медицинские освидетельствования для выявления профзаболеваний на ранней стадии.

Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Рабочее место сотрудника должно соответствовать всем эргономическим и техническим нормативам, должно быть безопасно, иметь все необходимые средства для реализации труда работника без препятствий.

Для нормального проектирования трудового процесса инженера исследователя необходимо выполнение комплекса гигиенических требований

(достаточная освещенность, отсутствие шума на рабочем месте, соответствующая температура и относительная влажность воздуха). Место работника должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78 [93].

Основной вид трудовой деятельности при разработке темы и выполнении практических работ по выпускной квалификационной работе выполнялся стоя. Согласно ГОСТ 12.2.033-78 [94] рабочее место для выполнения работ стоя организуется в случае, когда выполняемая физическая работа является средней тяжести или тяжелой, а также в случае превышения величины рабочей зоны для сидячего рабочего места. Конструкция и взаимное расположение элементов на рабочем месте должны соответствовать характеру выполняемой работы, физиологическим и психологическим требованиям, а также обеспечивать удобство при работе (соответствовать антропометрии работника).

В ГОСТ 12.2.033-78 [95] установлены следующие требования для рабочего места стоя:

- рабочее место должно обеспечивать выполнение всех операций в пределах зоны досягаемости моторного поля;
- при проектировании рабочего места следует учитывать антропометрические показатели работников в зависимости от их пола или устанавливать средние показатели при работе на этом месте персонала обоих полов;
- организация рабочего места и конструкция оборудования должны обеспечивать прямое и свободное положение корпуса тела, работающего или его наклон вперед не более чем на 15° ;
- конструкция рабочего места должно обеспечивать оптимальное положение рабочего относительно рабочей поверхности, за счет регулируемой высоты рабочей поверхности или подставок для ног.

Оборудование, используемое на рабочем месте, должно быть максимально эргономичным.

Согласно СН 181-70 [95] стены рабочего помещения должны быть покрашены в светлые теплые цвета, а пол иметь темный оттенок. Оборудование

должно быть покрашено не более чем тремя различными цветами. Такая цветовая гамма хорошо влияет на эмоционально-психологическое состояние работника.

5.2 Производственная безопасность

Работа в лаборатории связана с воздействием вредных и опасных производственных факторов на организм человека. В связи с этим из ГОСТ 12.0.003-2015 [96] были определены возможные вредные и опасные факторы, перечень которых представлен в таблице 28.

Таблица 28 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработк	Изготовле	Эксплуата	
1. Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны.	+	+	-	СанПиН 2.2.4.548-96. 2.2.4 [97]
2. Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	-	СанПиН 1.2.3685-21 [98]
3. Химически вредные вещества в воздухе рабочей зоны.	-	+	-	ГОСТ 12.1.007-76 [94]
4. Механические опасности	-	+	-	ГОСТ ISO 12100-2013 [103]
5. Термические опасности	-	+	-	
6. Электробезопасность	+	+	-	ГОСТ Р 12.1.019-2009 [102] ГОСТ 12.2.007.0-75 [93]

5.2.1 Анализ вредных производственных факторов

Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны. Согласно СанПиН 2.2.4.548-96 [97] основными показателями, характеризующие микроклимат в производственных помещениях являются: температура воздуха, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха.

Некоторые производственные процессы не позволяют поддерживать оптимальные показатели микроклимата, что может существенно снизить производительность рабочего персонала, повысить утомляемость и заболеваемость.

Согласно СанПиН 2.2.4.548-96 работа в лаборатории относится к категории работ по уровню энергозатрат Па. Оптимальный температурный режим в холодный период года должен находиться в диапазоне следующих значений: температура воздуха 19-21°C, относительная влажность воздуха 60-40% и скорость движения воздуха 0,2 м/с. Для теплого периода показатели составляют: температура воздуха 20-22 °C, относительная влажность воздуха 60-40% и скорость движения воздуха 0,2 м/с. Контроль оптимальных значений микроклимата в лаборатории обычно обеспечивается за счет системы отопления, систем кондиционирования и вентиляции.

Главным фактором, приводящим к отклонения показателей микроклимата, является установка искрового плазменного спекания. Также превышение допустимых норм температуры воздуха возможно в связи с неисправностью систем кондиционирования.

Недостаточная освещенность. Лаборатория расположена на цокольном этаже, поэтому естественное освещение сильно ограничено. Необходимое освещение обеспечивается за счет искусственного света.

Не правильно устроенное освещение в помещении приводят к снижению зрительной работоспособности, быстрой утомляемости, перенапряжению нервной системы в связи с приложением усилий для распознавания объектов и сигналом.

Защитные щитки, очки, шлемы служат для защиты от ослепляющей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором). Очки, в свою очередь, необходимо выбирать легкие, не раздражающие кожу, хорошо прилегающие к лицу, также они должны ограничивать поле зрения.

С помощью метода коэффициента светового потока, который учитывает световой поток, отраженный от потолка и стен, ведется расчёт общего

равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности. Ширина помещения $B=7,3$ м, длина $A=9$ м, высота = 4,5 м. Согласно СП 52.13330.2011 нужно обеспечить помещение освещенностью не ниже 200 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы [99].

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B$$

где A – длина, м; B – ширина, м, $S = 66 \text{ м}^2$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен и окон без штор $\rho_c=50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{\text{п}} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_z=1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

В качестве светильника выбираем потолочные плафоны общего освещения закрытых сухих помещений Л71Б03, световой поток которой равен ФЛД = 2800 лм. Лампы работают только совместно с ЭмПРА.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0$ м. Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле [99]:

$$h = h_n - h_{\text{пп}}$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса;

$h_{\text{пп}}$ – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для светильника с двумя лампами: $h_n = 3,5$ м. Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_{\text{пп}} - h_c = 3,5 - 1 - 0 = 2,5 \text{ м}$$

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2 = 2,2 \text{ м}$$

Число рядов светильников в помещении:

$$N_b = \frac{B}{L} = \frac{7,3}{2,2} \approx 3$$

Число светильников в ряду:

$$N_a = \frac{A}{L} = \frac{9}{2,2} \approx 4$$

Общее число светильников в ряду:

$$N = N_a \cdot N_b = 3 \cdot 4 = 12$$

Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,2}{3} = 0,7 \text{ м}$$

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{66}{2 \cdot (7,3 + 9)} = 2,0$$

Коэффициент использования светового потока для светильников типа Л71БОЗ с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{п}} = 70 \%$, $\rho_{\text{с}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 2$ составляет $\eta = 0,36$

Для расчета общего равномерного освещения при горизонтальной рабочей поверхности основным является метод светового потока (коэффициента использования), учитывающий световой поток, отраженный от потолка и стен. Световой поток лампы $F_{\text{л}}$ (лм) при лампах накаливания или световой поток группы ламп светильника при люминесцентных лампах рассчитывают по формуле (по СП 52.13330.2011)

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{150 \cdot 7,3 \cdot 9 \cdot 1,1 \cdot 1,5}{12 \cdot 0,36} = 2510 \text{ лм}$$

где E - нормированная минимальная освещенность, лк; $A \cdot B$ - площадь освещаемого помещения, м^2 ; Z - коэффициент минимальной освещенности, равный отношению $E_{\text{ср}}/E_{\text{min}}$, значения которого обычно находятся в пределах 1,1- 1,5 (в среднем 1,2); K_3 - коэффициент запаса, учитывающий загрязнение

светильника, для помещений с малым выделением пыли равен; N - число светильников в помещении; η - коэффициент использования светового потока ламп, зависящий от к. п. д. и кривой распределения силы света светильника, коэффициента отражения потолка ($\rho_{\text{п}}$) и стен ($\rho_{\text{с}}$), высоты подвеса светильников и размеров помещения.

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{2800 - 2510}{2800} \cdot 100\% = 10,3\%$$

Таким образом: $-10\% \leq 10,3\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

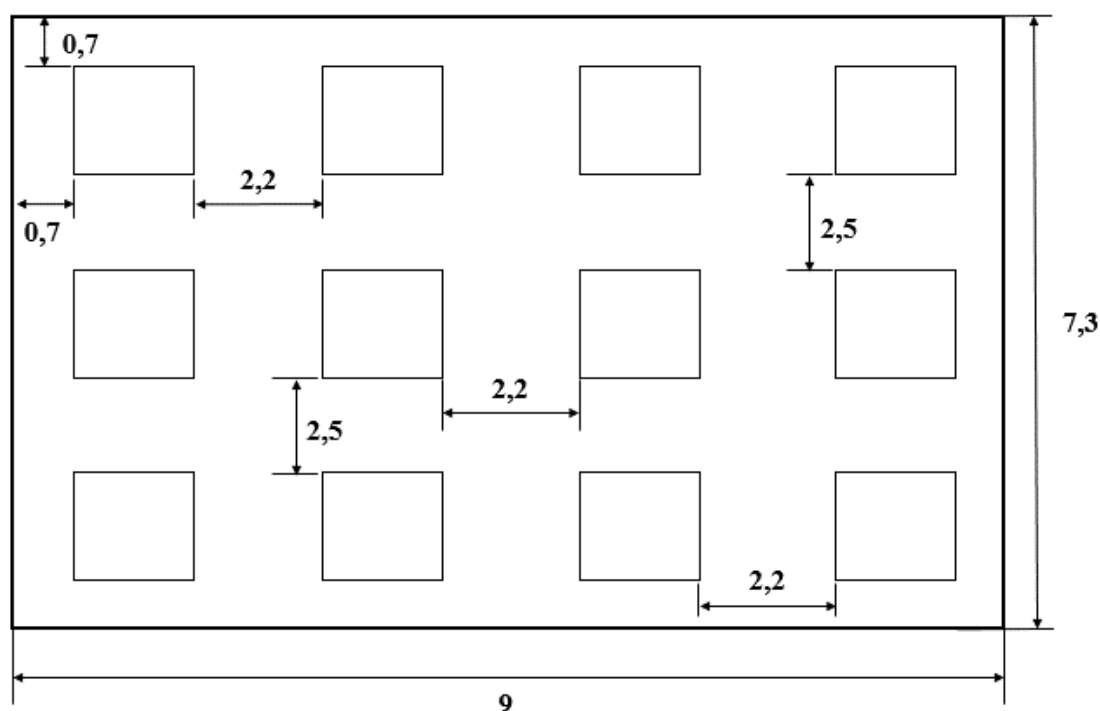


Рисунок 26 – План помещения и размещения светильников (в метрах)

Химически вредные вещества в воздухе рабочей зоны. Химически опасным производственным фактором является микродисперсный порошок СВМПЭ и частицы B_4C .

Порошковый (гранулированный) СВМПЭ относится ко второму классу опасности. При комнатной температуре полимер не выделяет в окружающую среду токсичных веществ и не оказывает вредного действия на организм человека при непосредственном контакте. Не растворим в биосредах. При работе с порошковым СВМПЭ необходимо использовать СИЗ органов дыхания. Мелкая пыль полимера при попадании в легкие может вызвать вялотекущие фиброзные изменения в них.

Однако при нагревании полиэтилена в процессе переработки выше 140 °С возможно выделение в воздух, согласно ГОСТ 12.3.030 [100] летучих продуктов термоокислительной деструкции, содержащих уксусную кислоту, формальдегид, ацетальдегид, оксид углерода. Предельно допустимые концентрации указаны в таблице 29.

Таблица 29 – Предельно допустимые концентрации веществ при термоокислительной деструкции полиэтилена

Наименование продукта	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76
Формальдегид	0,5	2
Ацетальдегид	5,0	3
Оксид углерода	20,0	4
Органические кислоты (в пересчете на уксусную кислоту)	5,0	3
Аэрозоль полиэтилена	10,0	3

Нагревание полиэтилена осуществлялось в безвоздушной среде (вакуум), что позволило значительно уменьшить концентрацию продуктов, образующихся при термоокислительной деструкции.

Карбид бора относится к веществам 4-го класс опасности ГОСТ 12.1.007-76 [101]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны производственных помещений (ПДК) 6 мг/м³.

5.2.2 Анализ опасных производственных факторов

Механические опасности. Основными источниками механической опасности в рабочей зоне являются установка электроимпульсного плазменного спекания SPS-1500A и гидравлический пресс IP-500M авто в процессе этапа подпрессовки порошковой смеси и выпрессовки спеченного образца из пресс-формы. Пресс, способный создавать высокую нагрузку, является опасным фактором производства. Подвижные части пресса и осколки сломавшейся под давлением прессовой оснастки способны нанести серьезный урон здоровью человека: царапины, ушибы, переломы костей.

Пресс, способный создавать высокую нагрузку, является опасным фактором производства. Подвижные части пресса и осколки сломавшейся под давлением прессовой оснастки способны нанести серьезный урон здоровью человека: царапины, ушибы, переломы костей.

Согласно ГОСТ ISO 12100-2013 [102] машины и механизмы имеющие подвижные части, способные нанести вред здоровью человека, должны быть оснащены защитными или предохранительными устройствами. В нашем случае пресс оснащен подвижным защитным кожухом, но данная защитная мера ограничивает видимость процесса прессования. В случае, когда наблюдение за процессом прессования необходимо, должны использоваться индивидуальные средства защиты лица и глаз, соответствующие требованиям ГОСТ 12.4.253-2013 [103].

Для предотвращения производственных травм при работе с использованием пресса необходимо соблюдать основные правила безопасности:

- перед использованием прессового оборудования проводить визуальный осмотр, убедиться, что плоскости верхней и нижней плит пресса параллельны друг другу;
- при установке пуансона следить за тем, чтобы все элементы прессования находились строго параллельно друг другу;

- не прикладывать давление прессования выше предела прочности используемой пресс-формы;
- не использовать слишком высокую скорость нагрузки или резкое снижение давления прессования;
- не помещать конечности, волосы, части одежды между подвижными элементами пресс-формы или пресс-формой и плитой пресса;

Термические опасности. Основным источником термической опасности при выполнении работы была установка электроимпульсного плазменного спекания SPS-1500A. Данная установка способна нагреваться до температуры 2000 °С. Спекание полимерных композиционных образцов приводили при температуре до 210 °С.

Для предотвращения ожогов к установке не притрагивались с момента начала спекания до остывания пресс-формы и образцов до комнатной температуры. В случае если все же образец нужно достать до его остывания до комнатной температуры, пользовались специальными термостойкими перчатками.

Электробезопасность. В ходе выполнения работы были использованы следующие электроприборы: установка электроимпульсного плазменного спекания, гидравлический пресс, сканирующий электронный микроскоп, установка для рентгенофазового анализа, электронный микрометр, электронные весы, персональный компьютер. Все эти приборы при неправильной эксплуатации или обслуживании несут опасность поражения электрическим током.

Наиболее вероятной причиной воздействия электрического тока на организм человека является прикосновение к токоведущим частям электрооборудования или возникновение статического электричества.

В соответствии с ГОСТ 12.1.038-82 предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов для постоянного тока – не более 0,8 В и 1 мА, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА [103].

Для защиты от поражения электрическим током при прикосновении к токоведущим частям согласно ГОСТ Р 12.1.019-2009 [105] электроприборы должны быть заземлены или занулены.

Также согласно ГОСТ Р 12.1.019-2009 [105] на производстве для обеспечения электробезопасности должны быть приняты следующие защитные меры:

- защитные оболочки;
- защитные барьеры;
- безопасное расположение токоведущих частей;
- изоляцию токоведущих частей (рабочую, дополнительную, усиленную);
- изоляцию рабочего места;
- малое напряжение;
- защитное отключение.

5.3 Экологическая безопасность

В данной работе использовали полимерный материал (СВМПЭ) и неорганические твердые частицы (B_4C). Загрязнений атмосферы и гидросферы при работе непосредственно с материалами не обнаружено.

Полиэтилен - это экотоксичный отход, принадлежащий ко второму классу опасности. Таковым он является в процессе получения и эксплуатации, а вот во время переработки с ним возникают проблемы, становится токсичным [106].

Неправильная утилизации и отсутствие методов переработки приводит к загрязнению литосферы, т.к. срок разложения полиэтилена достаточно велик, но при правильной утилизации полиэтилен ни только не принесет вреда окружающему миру и человеку, но и сыграет важную роль в экономическом плане. Существует несколько способов переработки полимеров. К ним можно отнести:

- захоронение;
- сжигание;

- пиролиз;
- вторичное использование;

Захоронение – процесс, широко используемый с самого изобретения полимеров, однако один из самых вредных и опасных. Так как полимеры инертны, они либо совсем не разлагаются, либо этот процесс разложения длится десятками, а то и сотнями лет. Тем самым захоронение данных отходов занимают огромные площади земли.

Другой достаточно энергозатратный процесс - сжигание, уменьшающий озоновый слой. При сгорании полимеров выделяются много вредных веществ и соединений. Одним из наиболее токсичных считается диоксин.

Для полиэтилена пиролиз редко используется, так как это достаточно дорогостоящий процесс. Полиэтилен помещается в специальный реактор и выдерживается в течении отведенного времени при температуре 700-9000 °С, в вакууме или при малом количестве воздуха [106].

Утилизация полимеров - вторичная переработка является наиболее эффективным и перспективный способом. Но и у этого способа есть свои недостатки. Необходима предварительная переработка путем измельчения в специальных дробильных установках, только после этого можно отправлять полученный продукт на переработку.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Помещение лаборатории 018 по степени пожароопасности относится к классу П-2, так как в нем присутствует выделение пыли и волокон во взвешенном состоянии.

Причин возникновения такого ЧС как пожар огромное количество. Например, к пожару часто приводят оставленные нагревательные приборы без присмотра или использование открытого огня, т.е. халатное обращение с огнем. Приведенные причины пожара относятся имеют неэлектрическую природу. В свою очередь, не менее распространённые причины возникновения пожара несут

электрический характер. Например, перегрузки по току, короткое замыкание, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т.д.

Все помещения должны соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004-91 [100] и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83 [107].

Для предотвращения и ликвидации пожара здание оборудовано пожарной сигнализацией, пожарными кранами и шлангами, пожарными щитами, огнетушителями, во всех помещениях имеется план эвакуации, в коридорах указатели движения к эвакуационному выходу. На рисунке 63 представлен план эвакуации из лаборатории (018 аудитория) и соседних помещений. В лаборатории (018 аудитория) находится 2 огнетушителя ОУ-5, в соседней (021) аудитории и помещении склада так же расположено по одному огнетушителю ОУ-5.

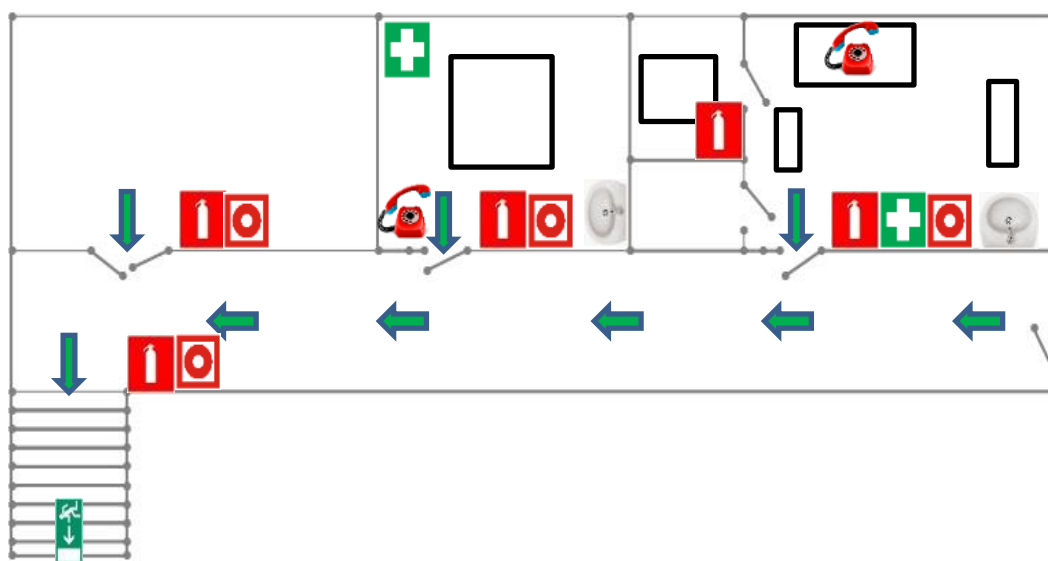


Рисунок 16 – План эвакуации

5.5 Вывод по разделу

В данном разделе были рассмотрены негативные факторы, влияющие на работника в процессе выполнения настоящей выпускной квалификационной работы, а также меры по снижению их вредного/опасного действия к минимуму. Кроме того, были рассмотрены правовые и организационные вопросы

обеспечения безопасности работника, экологические аспекты работы, а так же возможные чрезвычайные ситуации на рабочем месте и порядок действий в случае их возникновения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев. Влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на структуру свойства СВМПЭ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., Томск, 21-24 Апреля 2020. - Томск: ТГУ, 2020 - Т. 1. Физика - С. 49-51.

2. Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев. Влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на структуру свойства СВМПЭ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (в печати).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hussain M., Naqvi R. A., Abbas N., Khan S.M., Nawaz S., Hussain A., Zahra N., Khalid M.W. Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a Promising Polymer Material for Biomedical Applications: A Concise Review // *Polymers*. – 2020. – V. 12, № 2.
2. Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review // *Materials*. – 2017. – V. 10, № 7.
3. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд./ под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
4. Khonakdar H. A., Jafari S. H., Wagenknecht U., Jehnichen D. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2006. – V. 75, № 1. – P. 78-86
5. Maitland J. Organic Chemistry. – New York: W.W. Norton and Company, 2000. – P. 1344.
6. Kurtz M. S. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – P. 379
7. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение): учебное пособие / Бобович Б.Б. – М.: ФОРУМ: ИНФА- М, 2014. – 400 с.
8. Peacock, A.J., Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications. – New York: Marcel Dekker, 2000. – P. 544.
9. Семенова А.С., Парамонков Е.Я., Лейтмен М.И. и др. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности // *Пласт. Массы*. – 1973. – №5. – С. 3-4
10. Гоголева О.В., Охлопкова А.А., Петрова П.Н. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

для эксплуатации в экстремальных условиях // Материаловедение. – 2011. – № 9. – С. 10-13.

11. Panin S.V., Shilko S.V., Kornienko L.A., Chernous D.A., Aleksenko V.O. Biomechanical Properties of Disperse Article Reinforced Polymer Composites on Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) // MOJ Applied Bionics and Biomechanics. – 2017. – V.1, №5. – P. 192-199

12. Osswald T.A. Materials Science of Polymers for Engineers /Munich. – 1995. – P. 475

13. Андреева И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И.Н. Андреева – Л.: Химия, 1982. – 80 с.

14. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская У.Н., Захаров В.А., Никитин В.Е., Полубояров В.А., Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18. – С. 375-388

15. Валуева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) // Труды ВИАМ. – 2020. – №3. – С. 49-57.

16. Бажайкин, С. Г. Опыт применения композиционных материалов при совершенствовании центробежных насосов типа ЦНС / С. Г. Бажайкин, 117 В. С. Велижанин, А. С. Михеев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – № 4. – С. 186-192.

17. Михайлин, Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2003. – № 4. – С. 24-27.

18. Li R., Gao P. Nanoporous UHMWPE Membrane Separators for Safer and High-Power-Density Rechargeable Batteries // Global Challenges. – 2017. – V.1, №4 – P. 1-7.

19. Полховский, А. В. Современные конструкции и материалы для лыж / А. В. Полховский, С. А. Прохорчик, С. В. Шетько // Труды БГТУ. – 2019. – № 1. – С. 163-168.

20. Соколова М.Д., Поверхностная модификация резин уплотнительного назначения / Соколова М.Д., Попов С.Н., Давыдова М.Л., Дьяконов А.А., Шадрин Н.В. // Наука и образование – 2015. – №4 (80) С.73-77.
21. Brach del Prever E. M., A. Bistolfi, P. Bracco, L.Costa. UHMWPE for arthroplasty: past or future? // Orthopaed Traumatol. – 2009. – Vol. 10. – P. 1-8.
22. C. A. Jacobs, C. P. Christensen, A. S. Greenwald, H. McKellop. Clinical performance of highly cross-linked polyethylenes in total hip arthroplasty // The Journal of bone and joint surgery. American volume. – 2007. – V. 89, № 12. – P. 2779-2786.
23. Marissen R., Duurkoop D., Hoefnagels H., Bergsma O.K. Creep forming of high strength polyethylene fiber preregs for the production of ballistic protection helmets // Composites Science and Technology. – 2010. – №70. – P. 1184-1188.
24. Ianucci L., Pope D.J., Dalzell M. A constitutive model for DYNEEMA UD composites // ICCM International Conferences on Composite Materials. – 2009.
25. Alil L.C., Barbu C., Badea S., Ilie F. Aspects regarding the use of polyethylene fibers for personal armor // Proceedings of the Greener and Safer Energetic and Ballistic Systems. – 2013. – P. 1-8.
26. Forster G., Meister A., Blume A. Van der Waals energy contour map describing the orthorhombic hydrocarbon chain packing of symmetry Pbnm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – V.20. – P. 4503-4508.
27. Lin L., Argon A.S. Structure and plastic deformation of polyethylene // Journal of Materials Science. – 1994. – V. 29, № 2. – P. 294-323
28. Kurtz S.M., Muratiglu O.K., Evans M., Edidin A. A. Avances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty // Biomaterials. – 1999. – P. 1659-1688.
29. R. W. Truss, K. S. Han, J. F. Wallace, P. H. Geil, Cold compaction molding and sintering of ultra-high molecular weight polyethylene // Polymer Engineering and Science – 1980. – V. 20, № 11. – P. 747-755.
30. Yu. M. Budnitskii, M.M. Katov, Compaction of reactor powders of ultrahigh molecular weight polyethylene // Plasticheskie Massy. – 2000. №9.

31. H. Sangeeta, J.P. Jog, Sintering of ultra-high molecular weight polyethylene // *Bulletin of Materials Science*. – 2000. – V. 23, № 3. – P. 221-226.
32. I.M. Ward, P.J. Hine, The science and technology of hot compaction // *Polymer*. – 2004. – V. 45, № 5. – P. 1413-1427.
33. R. M. Gul, F. J. McGarry, Processing of ultra-high molecular weight polyethylene by hot isostatic pressing, and the effect of processing parameters on its microstructure // *Polymer Engineering and Science*. – 2004. – V. 44, № 10 – P. 1848-1857.
34. Farrar, D. F., & Brain, A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements // *Biomaterials*. – 1997. V. 18, № 24. – P. 1677-1685.
35. Wu J. J., Buckley C.P., O'Connor J.J. Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions // *Biomaterials*. – 2002. – V.23, №17. – P. 3773-3783
36. Wu J.J., Buckley C.P, O'Connor, J. J. The origin of fusion defects in ultra-high molecular weight polyethylene for joint replacement prostheses // *Journal of materials science letters*. – 2001. – V. 20, №5. – P. 473-475.
37. Gao, P., Mackley, M. R. The structure and rheology of molten ultra-high-molecular-mass polyethylene // *Polymer*. – 1994. – V. 35, №24. – P. 5210-5216.
38. C. Anton, M. R. Mackley, S. B. Solbai, Extrusion processing of ultra-high molecular weight polyethylene; a new method for the production of high performance structures // *Polymer Bulletin*. – 1987. – V. 17, № 2. – P. 175-179.
39. Zhang, H., Liang, Y. Extrusion Processing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Extrusion of Metals, Polymers and Food Products*. – 2018.
40. Braskem, Ram extrusion // *Technical Bulletin*. – 2006. – № 3.02.
41. S.M Kurtz. From ethylene gas to UHMWPE component: The process of producing orthopedic implants / In *UHMWPE Biomaterials Handbook* Academic Press. - Boston, MA, USA. – 2009. – P. 7-19.

42. Heredia-Rivera, U., Ferrer, I., Vazquez, E. Ultrasonic Molding Technology: Recent Advances and Potential Applications in the Medical Industry // *Polymers*. – 2019. – V.11, № 4. – P. 667.
43. Liang X., Wu X., Zeng K., Xu B., Wu S., Zhao H., Ruan, S. Micro ultrasonic powder molding for semi-crystalline polymers // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2014. – V.24, № 4.
44. Dvilis E. S., Panin S. V., Alexenko V. O., Kornienko L. A., Buslovich D. G., Tolkachev O. S., Alishin T. R. Structure and tribomechanical properties of polymer compacts fabricated by ultrasonic consolidation and compression moulding of UHMWPE powder // *AIP Conference Proceedings*. – 2018.
45. A. Tanaka, K. Umeda, M. Yudasaka, T. Suzuki, M. Ohana. S. Yumura, Friction and wear of carbon nanohorn-containing polyimide composites // *Tribology Letters*. – 2005. – V. 19, № 2. – P. 135-142.
46. M. Schwertz, P. Ranque, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Carrado, M. F. Vallat, M. Nardin, Optimization of the spark plasma sintering processing parameters affecting the properties of polyimide // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V.132, № 9.
47. M. Schwertz, S. Lemonnier, E. Barraud, A. Carrado, M.-F. Vallat, M. Nardin, Consolidation by spark plasma sintering of polyimide and polyetheretherketone // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V.131, №18.
48. J. Gubicza, H-Q. Bui, F. Fellah, and G. F. Dirras, Microstructure and Mechanical Behavior of Ultrafine-grained Ni Processed by Different Powder Metallurgy Methods // *Journal of Materials Research*. – 2009. – V.24, №1. – P. 217-226.
49. R. Ritasalo, M. E. Cura, X. W. Liu, O. Soderberg, T. Ritvonen, and S.-P. Hannula, Spark Plasma Sintering of Submicron-sized Cu-powder – Influence of Processing Parameters and Powder Oxidization on Microstructure and Mechanical Properties // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – V.527, № 10. – P. 2733-2737.

50. T. Mizuguchi, S. Guo, and Y. Kagawa, Transmission Electron Microscopy Characterization of Spark Plasma Sintered ZrB₂ Ceramic // *Ceramics International*. – 2010. – V.36, № 3. – P. 943-946.

51. Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V.94, № 1. – P. 1-19.

52. Md. Majid, M.S. Khan, K.M. Moeed, Z. Fatima, A Review Paper on Abrasive Wear Characteristics and Tribological Behavior of Graphite // *International Journal of Engineering Trends and Applications*. – 2016 – V. 3 – P. 22-31.

53. L. Zsidai, K. Laszlo. Abrasive Wear and Abrasion Testing of PA 6 and PEEK Composites in Small-Scale Model System // *Acta Polytechnica Hungarica*. – 2016. – V. 13, № 6. – P. 197-214.

54. Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Pavlidou E., Vouroutzis N., Palatzoglou P, Karayannidis G.P., Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles // *Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 100, № 4. – P. 2684-2696.

55. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства / В.Е. Панин [и др.] // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31, № 2. – С. 168-176.

56. Сурат В. Повышение износостойкости сверхвысокомолекулярного полиэтилена при сухом трении скольжения введением микро- и наноуполннителей и обработкой в планетарной шаровой мельнице: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.16.09) / Сурат Ваннастри; - Томск, 2013. - 20 с.

57. А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. Механические и трибологические свойства комплексно-модифицированного материала на основе СВМПЭ и CuO // *Трение и износ*. – 2014. – Т. 1, № 35. – С. 13-17.

58. Duraccio D., Strongone V., Faga M.G., Auriemma F., Mussano D., T.Genova D., Malucelli G., The role of different dry-mixing techniques on the

mechanical and biological behavior of UHMWPE/alumina-zirconia composites for biomedical applications // *European Polymer Journal*. – 2019. – V. 120.

59. S Sharma, J. Bijwe, S. Panier, M. Sharma. Abrasive wear performance of SiC-UHMWPE nanocomposites – Influence of amount and size. // *Wear*. – 2015. – № 332. – P. 863-871.

60. Fang L., Leng Y., Gao P. Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications. // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26, № 17 – P. 3471-3478.

61. Дьячковский Ф.С., Новокшенова Л.А. Синтез и свойства полимеризационнонаполненных полиолефинов // *Успехи химии*. – 1984. – Т.2, № 53. – С. 200-207.

62. Ениколопов Н.С., Новокшенова Л.А., Дьячковский Ф.С. и др. А.с. № 763379. 1976. Б.И. 1980. №. 34; US Pat. 4 241 112. 1980.

63. B. M. Amoli, S. A. A. Ramazani, H. Izadi, Preparation of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene / Carbon Nanotube Nanocomposites with a Ziegler – Natta Catalytic System and Investigation of Their Thermal and Mechanical Properties. // *Special issue: Composites with inorganic fillers*. –2012. – V. 125, №1. – P. 453-461.

64. Y. Sanchez, C. Albano, A. Karam, R. Perera, and E. Casas. In situ Polymerization of Nanocomposites by $\text{TpTiCl}_2(\text{Et})$ System: UHMWPE Filled with Carbon Nanotubes // *Macromolecular Symposia*. – 2009. – V. 282, №. 1. – P. 185-191.

65. Hong-Jo Park., Wear-Resistant Ultra High Molecular Weight Polyethylene-Zirconia Composites Prepared by in situ Ziegler-Natta Polymerization. // *Macromolecular Chemistry*. – 2005. – № 206. – P. 945-950.

66. Y. Xue, W. Wu, O. Jacobs, and B. Schadel. Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes // *Polymer Testing*. – 2006. – V. 25, № 2. – P. 221-229.

67. S. Kanagaraj, M., Mathew, A. Fonseca, A. Simoes, L. Rocha. Tribological characterisation of carbon nanotubes/ultrahigh molecular weight polyethylene composites: the effect of sliding distance // *International Journal of Surface Science and Engineering*. – 2010. – V. 4 – P. 305-321.

68. Golchin A., Villain A., Emami N. Tribological behaviour of nanodiamond reinforced UHMWPE in water-lubricated contacts // *Tribology*. – 2017. – V. 110. – P. 195-200.
69. Dalai N., Sreekanth, P. S. R. Mechanical properties of graphene and nanodiamond reinforced ultra-high molecular weight polyethylene // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 27, №. 2. – P. 1013-1016
70. Sadrani S. A., Ramazani S. A. A., Khorshidiyeh S. E., Jafari Esfad, N. Preparation of UHMWPE/carbon black nanocomposites by in situ Ziegler–Natta catalyst and investigation of product thermo-mechanical properties // *Polymer Bulletin*. – 2015. – V. 73, №4. – P. 1085-1101.
71. Sui, G., Zhong, W.H., Ren, X.; Wang, X.Q., Yang, X.P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 115. – P. 404-412.
72. Lahiri D., Dua R., Zhang, C., de Socarraz-Novoa, I., Bhat, A., Ramaswamy, S., Agarwal, A. Graphene Nanoplatelet-Induced Strengthening of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene and Biocompatibility in vitro // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2012. – V. 4, № 4. – P. 2234-2241.
73. Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.M. Mechanical and Tribological Properties of Zeolite-reinforced UHMWPE Composite for Implant Application // *Procedia Engineering*. – 2013. – V. 68. – P. 88-94.
74. L. Xiong, D. Xiong, Y. Yang, and J. Jin, Friction, wear, and tensile properties of vacuum hot pressing crosslinked UHMWPE/nano-HAP composites // *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*. – 2011. – V. 98, №. 1,. – P. 127-138.
75. Panin S. V., Kornienko L. A., Nguen Suan, T., Ivanova L. R., Poltaranin M. A., Shil'ko S. V. Wear resistance of composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene filled with graphite and molybdenum disulfide microparticles // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – V. 35, № 4. – P. 290-296.
76. F. S. Senatov, M. V. Gorshenkov, S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, N. Y. Anisimova, a. N. Kopylov, and M. V. Kiselevsky, Biocompatible polymer

composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene perspective for cartilage defects replacement // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586, №1. – P. 544-547.

77. Varatharajan S., Anand V., Prasanth R. Tribological studies on properties of Al₂O₃ reinforced Ultra high molecular weight polyethylene. // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences. – 2017. – V. 2. – P. 186-189.

78. Xiong D. S., Yuan N. Biotribological Properties of UHMWPE Reinforce by Nano-ZrO₂ Particle // Key Engineering Materials. – 2007. – V.330. – P.1211-1214.

79. Salari M., Mohseni Taromsari S., Bagheri R., Faghihi Sani M. A. Improved wear, mechanical, and biological behavior of UHMWPE-HAp-zirconia hybrid nanocomposites with a prospective application in total hip joint replacement // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 54. – P. 4259-4276.

80. M Hashimoto, H Takadama, M Mizuno, T Kokubo. Enhancement of mechanical strength of TiO₂/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment // Materials Research Bulletin. – 2006. – V.41, №3. – P. 515-524

81. Ortiz-Hernández, R., Ulloa-Castillo, N. A., Diabb-Zavala, J. M., Estrada-De La Vega, A., Islas-Urbano, J., Villela-Castrejón, J., Elías-Zúniga, A. Advances in the Processing of UHMWPE-TiO₂ to Manufacture Medical Prostheses via SPIF // Polymers. – 2019. – V. 11, № 12.

82. Sharma S., Bijwe J., Panier S. Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE // Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 99. – P. 312-320.

83. Borisova R., Nikiforov L., Okhlopkova T., Spiridonov A., Okhlopkova A. Koryakina N. Effect of brominated UHMWPE on the properties and structure of the resulting UHMWPE/boron carbide nanocomposite // AIP Conference Proceedings 2053. – 2018.

84. Puangmalee N., Sonjaitham N., Saengthip S., Mungnuae N., Solklin S., Wannasri S. Influence of SiO₂ Micro- Particles on Microstructure, Mechanical

Properties and Wear Resistance of UHMWPE Based Composite under Dry Sliding Friction // Key Engineering Materials. – 2018. – V. 769. – P. 152-157.

85. Chang B. P., Akil H. M., Nasir R. B. M., Bandara I. M., Rajapakse S. The effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, tribological and antibacterial properties of ultra-high molecular weight polyethylene // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2013. – V. 33, № 7. – P. 674-686.

86. Перепечко, И.И. Введение в физику полимеров / Перепеченко И.И. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

87. Khalil, Y., Hopkinson, N., Kowalski, A., Fairclough, J. Characterisation of UHMWPE Polymer Powder for Laser Sintering // Materials (Basel). – 2019. – V.12, №21

88. P. Dong, Q. Zhang, K. Wang, B. H. Zhu, W. S., J. F. Li, Q. Fu. Pursuit of the correlation between yield strength crystallinity in sintering-molded UHMWPE // Polymer. – 2021. – V. 215, №. 12.

89. Baidakova, M. V., Dorovatovskii, P. V., Zubavichus, Y. V., Ivankova, E. M., Ivanchev, S. S., Marikhin, V. A., Yagovkina, M. A. Origination and Transformation of the Monoclinic and Orthorhombic Phases in Reactor Powders of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene // Physics of the Solid State. – 2018. – V.60, №9. – P. 1897-1902.

90. Anokhin, D. V., Graftskaia, K. N., Ivanov, D. A., Ivankova, E. M., Marikhin, V. A., Myasnikova, L. P., Ivanchev, S. S. Pattern of Monoclinic Phase Distribution in Nascent UHMWPE Particles // Physics of the Solid State. – 2020. – V.62, №8, P. 1493-1499.

91. Постановление Минтруда России, Минобразования России от 13.01.2003 N 1/29 (ред. от 30.11.2016) "Об утверждении Порядка обучения по охране труда и проверки знаний требований охраны труда работников организаций"

92. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 20.04.2021).

93. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
94. ГОСТ 12.2.033-78. Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования
95. СН 181-70. Строительные нормы. Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров производственных зданий промышленных предприятий.
96. ГОСТ 12.0.003-2015. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
97. СанПиН 2.2.4.548-96. 2.2.4. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
98. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"
99. СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
100. ГОСТ 12.3.030-83. Система стандартов безопасности труда. Переработка пластических масс. Требования безопасности.
101. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
102. ГОСТ ISO 12100-2013. Межгосударственный стандарт. Безопасность машин. Основные принципы конструирования. Оценки риска и снижения риска.
103. ГОСТ 12.4.253-2013 (EN 166:2002). Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические.
104. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.

105. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Национальный стандарт Российской Федерации. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

106. Трейман М. Г. Полиэтилен как отход: химические свойства, состав, способы переработки и утилизации // Молодой ученый. - 2010. - №1-2. Т. 1. - С. 144-146.

107. ГОСТ 12.1.004-91. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

108. ГОСТ 12.4.009-83. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Раздел 1 POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON UHMWPE AND FILLERS

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Васильев Дмитрий Сергеевич		

Консультант ИШНПТ ОМ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Двилис Э.С.	Д.ф.-м.н., профессор		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП ТПУ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Н.В.	-		

1.1 STRUCTURE, PROPERTIES AND FIELDS OF APPLICATION OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE)

Polyethylene is one of the simplest hydrocarbon polymers. A polyethylene molecule is a linearly repeating monomer ($-\text{CH}_2-$), where the bonds between carbon-carbon (C-C) and carbon-hydrogen (C-H) atoms are covalent and based on sp^3 hybridization of carbon valence electrons. The length of the C-C bond is 1.55 Å, the length of the C-H bond is 1.09 Å, the bending angle of the C-C-C bond is 112° , and the bending angle of the H-C-H bond is 108° [4, 8]. A typical "zigzag" trans-conformation of the molecule is shown in Figure 1. This spatial arrangement of atoms in the polyethylene molecule is the most stable, but the low steric value (activation energy equal to about 12 kJ / mol.) allows the parts of the molecule to easily rotate around their C-C axis, providing the molecule the ability to bend. The bond between neighboring molecules is carried out by much weaker van der Waals bonds ($\sim 1/30$ of the strength of the covalent bond) as a result of induced dipole moments between neighboring atoms. Weak intermolecular interaction allows the molecule to bend [4].

In the process of crystallization from the UHMWPE melt, a predominantly orthorhombic spatial lattice is formed with the unit cell parameters: $a=0,742$ nm, $b=0,495$ nm, $c=0,255$ nm (figure 1). The unit cell of UHMWPE crystallites with monoclinic syngony is metastable and has parameters: $a=0,809$ nm, $b=0,253$ nm, $c=0,479$ nm, $\beta=107,9^\circ$. The formation of UHMWPE with a monoclinic modification is characteristic of UHMWPE obtained at low polymerization temperatures. The presented values are not constants and may vary depending on the conditions [11].

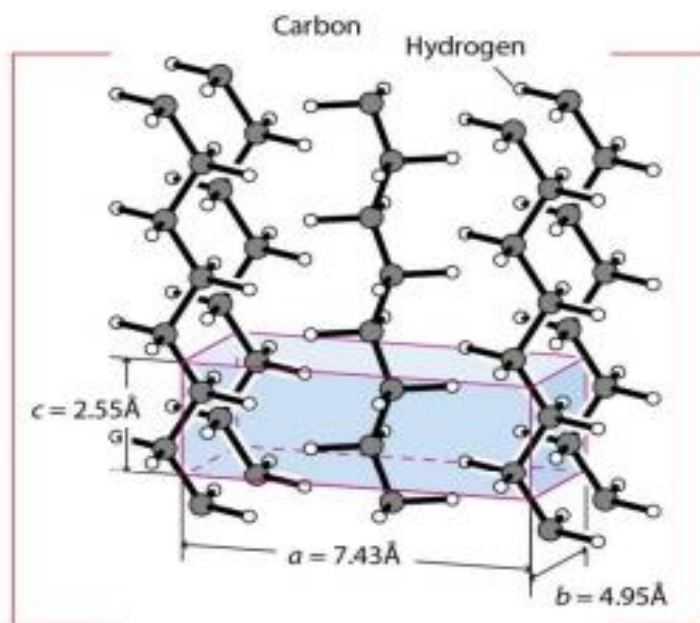


Figure 1 – Packing of polyethylene molecules into an orthorhombic crystal structure [4]

The degree and orientation of the crystalline regions in polyethylene depend on many factors. The crystalline phase is characterized by a predominantly orthorhombic structure. Molecular chains of the crystal region are folded into ordered lamellas. The lamellas are 10-50 nm thick and 10-50 microns long. The lamellas are randomly oriented within the amorphous phase with the help of binding molecules connecting the individual lamellas to each other [7, 8]. The morphological features of UHMWPE are schematically shown in figure 2.

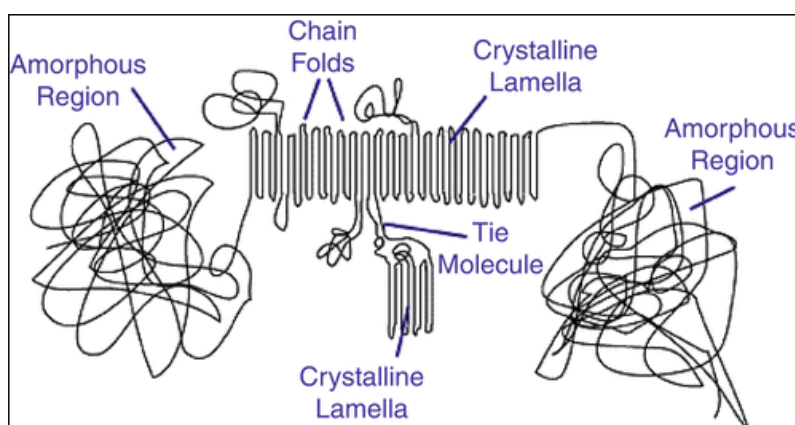


Figure 2 – Elements of the morphology of UHMWPE [8]

There are several types of polyethylene, depending on their molecular weight and degree of branching (LDPE, HDPE, UHMWPE, etc.). Low-density polyethylene

(LDPE) is a common type of industrial polyethylene that is characterized by significant nonlinearity in the molecular chain. A high degree of branching interferes with the crystallization process, resulting in a low crystallinity value. LDPE is used as an electrical insulating material in the manufacture of cables. High-density polyethylene (HDPE) has a low degree of branching and is therefore generally linear. It was shown in [5] that, due to the linear structure, HDPE has a larger number of crystalline regions that are most resistant to radiation exposure. Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is also a linear (unbranched) semi-crystalline polymer, but differs from HDPE in its higher molecular weight. Due to its high molecular weight, UHMWPE has a number of special physical, mechanical and chemical properties. Comparison of some characteristics of various polyethylenes is given in table 1 [9, 10].

UHMWPE has a lower density and degree of crystallinity in comparison with high-density polyethylene (HDPE), these features of UHMWPE are associated primarily with complex crystallization, which directly depends on the specificity of the structure of macromolecules and their length. The high molecular weight of UHMWPE endows this polymer with special physical, mechanical and chemical properties, such as high wear resistance, impact strength, low coefficient of friction, excellent chemical resistance, and biocompatibility. Comparison of the characteristics of various polyethylenes are shown in table 1.

Table 1 – Comparison of the characteristics of different types of polyethylene [9-11]

Characteristic	LDPE	HDPE	UHMWPE
Molecular weight (10^6 g /mol)	<0,05	0,05-0,2	2-6
Density, (g /cm ³)	0,91-0,94	0,94-0,97	0,93-0,94
Shore hardness D	44-50	66-73	60-65
Young's modulus in tension, GPa	0,13-0,3	0,5-0,1	0,8-1,6
Tensile elongation, %	100-700	10-120	350-525
Yield strength, MPa	8-19	17-31	21-28
Tensile strength, MPa	10-20	22-31	36-45
Impact strength according to Izod, J/m,	475-850	21-214	>1070
Crystallinity, %	42-62	62-88	39-75
Melting point, °C	105-123	130-137	125-138

The operating temperature of UHMWPE products, as well as HDPE, is below the melting temperature of the polymer and depends on specific conditions. UHMWPE

retains its mechanical properties in a wide temperature range from plus 120 to minus 200 °C, which allows the polymer to be used in the extreme conditions [10, 13, 16].

UHMWPE is inert to the action of many chemicals, extremely resistant to the action of alkalis of any concentration, acidic and basic salts. Also resistant to some acids. Thus, organic acids, including formic, acetic and concentrated hydrochloric and hydrofluoric acids, do not act on UHMWPE. Sulfuric acid up to 80% concentration at room temperature does not effect on UHMWPE, with an increase in concentration, an intense yellowing of the product is observed. However, at the same time, UHMWPE is destroyed under the action of some oxidants; for example, nitric acid of even low concentration actively interacts with UHMWPE [14-16].

In addition, the advantages of ultra-high molecular weight polyethylene include:

- minimal water absorption and non-wettability;
- vibration resistance and good noise absorption;
- good machinability by mechanical methods;
- high dielectric properties;

UHMWPE-based materials are used in a wide variety of industries:

- guides and lining for bunkers, bodies of quarry auto-alloys, cars and various mechanisms in the mining industry, excluding sticking and freezing of ice, bulk and clay materials [17, 18].

- parts and structural elements exposed to shock loading and abrasion in mechanical engineering, textile and pulp and paper industries: rollers, gear drives, support bushings, lubrication-free bearings, guide rails, etc. Metal shafts can freely rotate in UHMWPE bushings, despite the misalignment or the presence of sand, dust and other types of contamination. UHMWPE pipes are resistant to temperature changes and soil mobility. Coal with water slurry, ore, oil products and other materials can be transported along them. The wear of pipes in such a transport line will be minimal, and sticking is excluded [19, 20].

- porous polymer separators in car batteries. The work [21] describes a method for obtaining a durable separator from UHMWPE with a thickness of 200 nm,

the physical and mechanical properties of which make it possible to increase the efficiency and durability of storage batteries.

- sliding surfaces and sports equipment. Currently, a material based on UHMWPE with the common name R-Tech is used [22]. In the UHMWPE material intended for mass skiing, add 5-15% filler in the form of carbon particles with a size of 20 microns to remove electrostatics, as well as graphite and fluorocarbon compounds to improve gliding.

- as wear-resistant composite materials for rubber products used in extreme operating conditions (at temperatures up to minus 200 ° C). It was found in [23] that the introduction of UHMWPE into the bulk of frost-resistant rubbers based on BNSK-18 rubbers, SKI-3 isoprene and SKD-2 butadiene rubbers makes it possible to create a protective film up to 2 mm thick, which leads to an increase in the oil resistance of samples by 3, 23 and 26 times, respectively.

- highly purified UHMWPE is successfully used in medicine for the manufacture of a hinged tip for arthroplasty. However, there is a problem, which is a decrease in mechanical properties as a result of oxidative degradation, which leads to increased wear and, as a consequence, to osteolysis. The method of radiation crosslinking and the addition of vitamin E to the polymer allows slowing down the oxidation process and extending the service life of the product [24, 25].

- high-strength UHMWPE fibers are used in the production of structural materials for aircraft, helicopter and rocketry, super-strong rope and rope products, as well as for individual and collective body armor (helmets, body armor, armor plates) and protection of ground and air vehicles. Two leading high modulus polyethylene fibers are widely used in ballistic protection. These are Spectra fibers from Honeywell International (formerly AlliedSignal - USA) and Dyneema fibers from DSM (Netherlands) [26-28].

1.2 METHODS OF CONSOLIDATION OF UHMWPE POWDER

Powdered UHMWPE is obtained by polymerizing ethylene in the gas phase, then, to obtain a bulky product, a consolidation stage is required. The process of

UHMWPE consolidation depends on the sintering temperature, pressing pressure, time of temperature exposure, etc.

The main mechanism of consolidation is self-diffusion, in which UHMWPE chains (or chain segments) in neighboring particles are intertwined at the molecular level.

The main methods for processing UHMWPE with a molecular weight of up to $2.5 \cdot 10^6$ g/mol are injection molding and extrusion, and with a molecular weight of up to $6 \cdot 10^6$ g/mol and higher, hot pressing. The high viscosity of the melt makes it impossible to use traditional methods of manufacturing products from polymers. The material does not melt at a temperature above the melting point of its crystalline phase (136°C), but only transforms into a viscoelastic state.

The most common methods for consolidating UHMWPE include free sintering of a billet, hot pressing, and plunger extrusion.

1.2.1 Free sintering

The process of obtaining products by sintering in a free state consists of two operations: pressing the powder in a mold and further sintering the resulting workpiece in air or in an inert atmosphere.

Powdered UHMWPE has a good ability to compact into compact parts, the density of which depends on the pressing pressure. Figure 3 shows a graph of the dependence of the density of cylindrical blanks on the pressing pressure. Typically, in section 1, there is a rapid increase in density with increasing pressure. In this pressure range, compaction of powder particles occurs, a sharp decrease in the free volume between them. The pore size of the preform is mainly determined by the particle size of the polymer powder. Then the increase in density with increasing pressure slows down. In section 2, the curve has a flatter character, which corresponds to the occurrence of plastic deformations at the points of contact of the particles. In this case, purely elastic deformation occurs inside the particles. Section 3 of the curve flows at pressures exceeding the yield point of UHMWPE. Under these conditions, plastic deformation of the particles predominates. Under high pressure, the particles approach each other at distances at which the forces of intermolecular interaction arise [16].

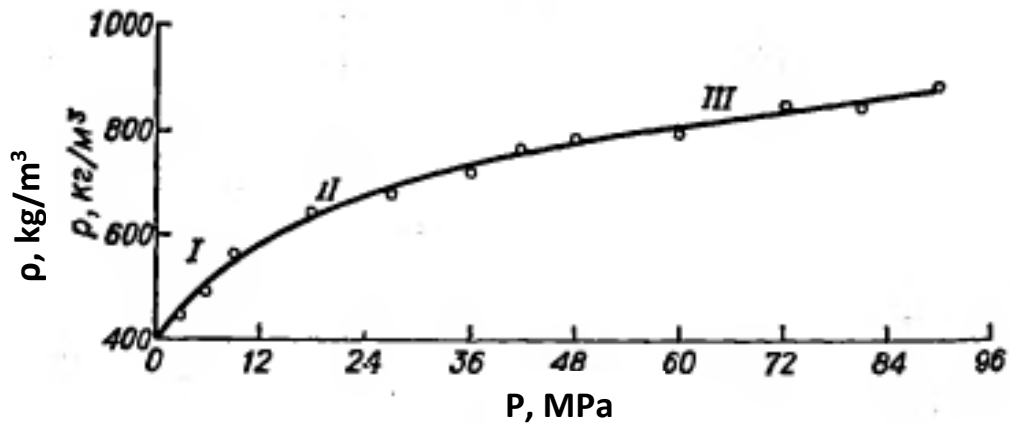


Figure 3 – Graph of dependence of density on specific pressure [16]

Sintering is a process of transition of a UHMWPE powder pressed to a different degree into a monolithic or porous body under the influence of temperature. Most researchers believe that the driving force of sintering lies in the surface tension of heated particles of UHMWPE powder. When heated, individual compressed powder particles tend to acquire a spherical shape under the influence of surface tension and form a system of capillaries with a developed curved surface. Thus, in the system of UHMWPE particles heated to the melting temperatures, a pressure arises that provides the necessary compression of the system.

The considered method is one of the simplest methods for obtaining bulk workpieces, but it requires a serious approach to optimizing the process for each type of powder [29-31].

1.2.2 Hot pressing

Hot pressing is the most primitive and important method for processing UHMWPE, since this method has no limitations that may depend on high molecular weight. Temperature, forming pressure and holding time are the main factors influencing the degree of compaction of the UHMWPE product [32, 33].

The process of hot pressing of products consists of two operations: pre-pressing of the powder mass and further pressing in a mold when heated under pressure. Pressing is the process of compaction by pressing a powdery material in a matrix at room temperature. Pressing is carried out with a punch, which moves in the channel of the die until the pressure is created, which ensures the formation of a compacted

workpiece. Pressing of UHMWPE is usually carried out at a pressure of 8-10 MPa for 2-3 seconds without heating. In this case, the volume of the powder decreases by about 3 times, the air content in the material decreases and its thermal conductivity increases in comparison with the powder polymer. This leads to a reduction in the holding time during the hot pressing process, and significantly improves the quality of the finished product.

In [34] the effect of the molding temperature on the degree of consolidation of the UHMWPE product was investigated. The sample molded at 170 °C exhibits a high-grain structure in which the original powder particles are clearly visible, looking like grains with a size of $\sim 100 \mu\text{m}$, which, in turn, consist of particles with a size of $\sim 1 \mu\text{m}$. The sample has a crack, which indicates a weak bond between the consolidated particles. The sample obtained at 180 °C has a denser structure, but cracks are also present. The samples molded at 190 and 200 °C were structurally unchanged. The grain boundaries are much less visible than in specimens formed at lower temperatures. The polyethylene powder particles are now well consolidated with very little signs of voids around the grain boundaries. However, even this sample shows some defects.

The authors of the studies [35, 36] studied the microscopic structural features of the compression molding of UHMWPE with a change in time and temperature in the molten state during the preparation of samples. Their research identified two different types of fusion defects. Type 1 defects were residual voids between particles due to incomplete compaction of the powder and were observed only at lower molding temperatures (145, 150, 155, and 165 °C for 15 minutes). Type 2 defects are areas of increased deformability at the boundaries between parts in fully compacted castings. They persisted up to 200 °C. These defects were attributed to the slow self-diffusion of UHMWPE in the melt, which led to incomplete homogenization, even after the completion of compaction. For the entire sintering temperature range of 145-200 °C, pressure of 20-30 MPa, and holding time of 10-90 minutes, higher molding temperatures reduced the density of type 1 defects and / or reduced the density of type 2 defects, which led to an increase in mechanical properties.

The authors of [37] investigated the influence of pressing pressure on the cohesive strength and mobility of the low-temperature compaction chain of UHMWPE. The work shows that the optimal compaction pressure is 30 MPa at Young's modulus equal to 5,3 GPa. They also stated that initially Young's modulus increased with increasing seal pressure due to decreasing voids. Too high compaction pressure reduced the volume available for chain movement and made it difficult for the chain to diffuse between the particles, resulting in a decrease in the cohesive strength of the particles.

1.2.3 Plunger extrusion

Plunger extrusion is one of the most suitable methods for processing thermoplastic polymers with high molecular weight and high melt viscosity. This method is used to produce products of various profiles (strips, sheets, pipes, rods).

The main components of the plunger extrusion unit: a hopper, a loading chamber with a heating device, a horizontal piston with a reciprocating motion, a heated forming die, a cooling and forming device (figure 4). The cycle of the extrusion process looks like this: feeding - compaction - floating and plasticizing - extrusion - cooling and forming. Particles of UHMWPE powder are continuously fed into a piston extruder and heated. Inside the extruder, the particles are compacted and held under pressure by a plunger, as well as back pressure from the UHMWPE melt, which is caused by the frictional forces of the melt against the surface of the die wall. The UHMWPE melt is extracted from a heated molding matrix of a predetermined shape.

Although the ram extruder can produce UHMWPE products with good surface quality, the intermittent punching process causes residual stresses within the finished sample. The finished product needs additional processing to remove stresses.

Disadvantages of the method: instability of product quality, long melt plasticization cycle, low extrusion rate, high-energy consumption [16, 39].

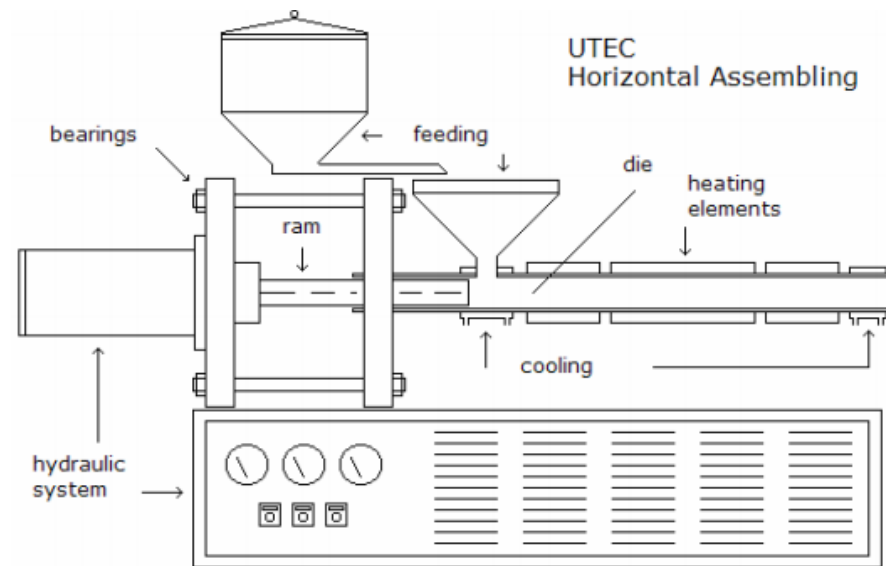


Figure 4 – Installation horizontal type ram extrusion [40]

The authors of [41] compared the mechanical properties of samples of two UHMWPE grades (GUR 1020 and GUR 1050) obtained by hot pressing and plunger extrusion. It was shown that the yield strength and tensile strength differ insignificantly, but the relative elongation differs significantly (figure 5).



Figure 5 – Comparison of mechanical properties of the two grades of UHMWPE [41]

1.2.4 Spark plasma sintering (SPS)

Among the sintering processes for ceramic and metal powders, the spark plasma sintering (SPS) method has recently become widely used. Analysis of the literature has

shown that to date, very few studies have been published where this method of consolidation of polymeric materials is applied [42-44].

Thus, in [43], two high-temperature thermoplastic powders were sintered by the SPS method. Dense samples of polyimide and polyetheretherketone were obtained at 320 °C and 200 °C. The relative density for both materials was above 99%, and the sintering method used also improved the mechanical properties of the samples.

A common advantage of SPS over other consolidation methods is a faster sintering process for powders compared to conventional methods, including hot pressing. For example, in [45], an ultrafine nickel powder (100 nm) was compacted; in order to reach a density of 95% by hot pressing, it took 150 minutes at 700 °C, while the SPS method took 1 minute at a temperature of 500 °C, the same pressure was used. Similar observations were made in other studies [46, 47]. In addition to reducing the consolidation time of samples, the method under consideration can improve the properties of materials.

The spark plasma sintering process involves compaction of powders with simultaneous uniaxial pressing and temperature exposure. The current provides the required sintering temperature; this is the main difference between hot pressing and SPS. Figure 5 shows a schematic of the SPS setup. Typically, the impulse current is supplied with a relatively low voltage (about 10 V). The impulse circuit consists of a sequence of pulses with current followed by a period of silence, that is, impulse circuit 12-2 means that 12 impulses are supplied, followed by a duration of two impulses during which no current is applied. Typically, the pulses are 3.3 ms long.

Simultaneous control of the temperature and shrinkage of the sintered sample allows you to get an idea of the kinetics of sintering.

The parameters that are commonly associated with the SPS process are current, pressing pressure and heating rate. The sintering current and temperature are dependent parameters, since Joule heating is a source of temperature rise, whether in the graphite matrix (when the sample is not conductive) or in the matrix and the sample (when the sample is electrically conductive) [48].

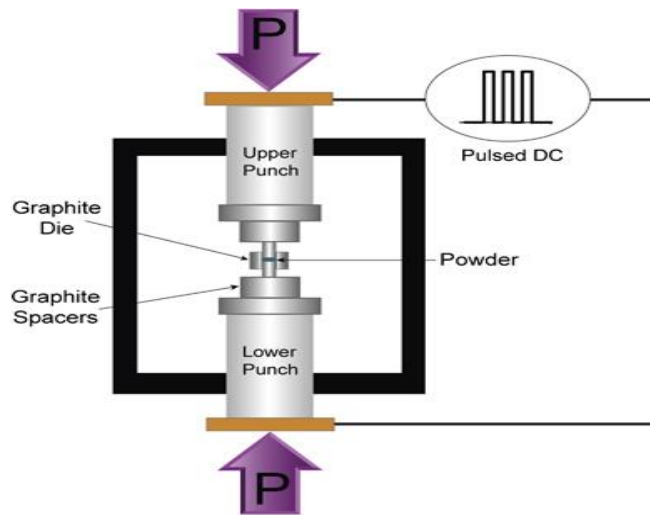


Figure 6 – Scheme of the installation of spark plasma sintering [48]

1.2.5 Ultrasonic pressing

Recently, ultrasonic pressing has become a promising method for the production of miniature and micro scale parts. In a relatively short time cycle, ultrasonic forming allows processing a wide range of polymeric materials without noticeable thermal degradation and with significant energy savings [49]. The production cycle of polymer products by ultrasonic pressing eliminates two important problems: thermal degradation of the material and waste. Thermal degradation of polymers is possible due to prolonged heating periods, for example, when making products by a method that uses an extruder. In addition, a large amount of polymer injected into the mold remains in the supply system (sprues, guides and flaps), which is an inefficient use of raw materials. The main disadvantages of this method include difficulties in obtaining products of complex geometric shapes and insufficient power of ultrasonic exposure for the production of macro-scale products with a homogeneous structure. The authors of [50] showed that when insufficient ultrasonic power is applied to a large amount of polymer powder (large mass), the sintering process occurs only on the interface between the powder particles and its surroundings, while the central part (core) remains unrecrystallized.

Ultrasonic pressing is a manufacturing process in which polymer powders are ultrasonically heated and molded by compressive forces within a mold cavity. Figure 7 shows a schematic representation of the pressing steps. The mold cavity is filled with

powder polymer (figure 7a). An exact dosage is not required in this case, since the remaining polymer powder will be pushed out through the gaps of the mold. Then some pressure is applied to compact the particles and achieve a close-packed structure (figure 7b). Then, the parameters of the pressing process (power of ultrasonic exposure, duration of exposure) are set on the experimental setup and the supply of ultrasonic vibrations begins. The heat generated by friction and deformation leads to sintering of the polymer powder, while the microcavities are filled with molten polymer under the pressure of an ultrasonic waveguide (sonotrode). While the waveguide is moving downward, the remaining melt is pushed upward by the gap (figure 7c). After that, make it cooled and removed (figure 7d)

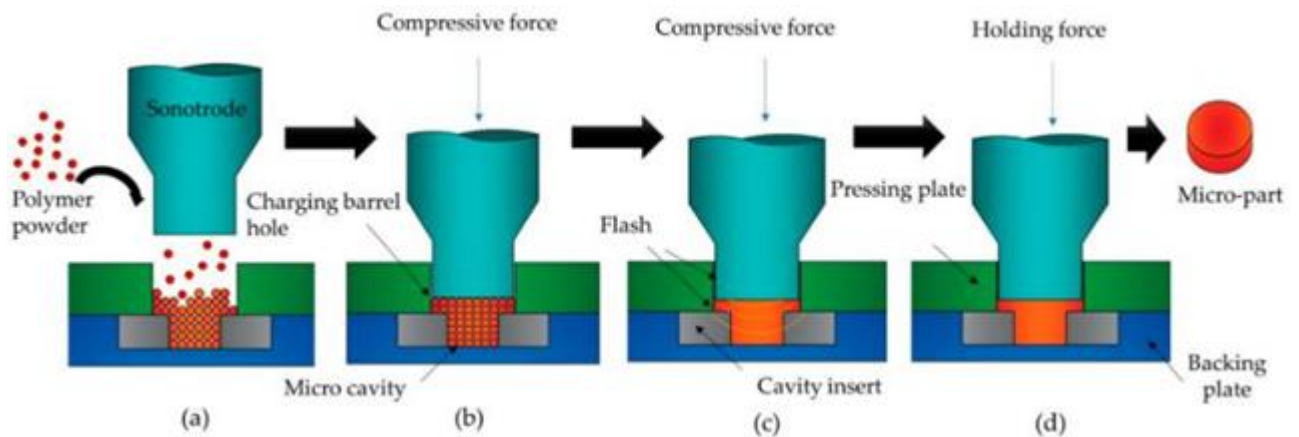


Figure 7 – Schematic representation of ultrasonic pressing. (a) Location of the ultrasonic waveguide and filling of the cavity; (b) compacting the polymer powder; (c) ultrasonic exposure; (d) cooling and removing the product [49]

The authors of [51] conducted a study in which they compared the supramolecular structure, physical, mechanical, and tribological properties of UHMWPE samples prepared by hot and ultrasonic pressing. It was shown that ultrasonic compaction of UHMWPE particles tens of microns in size allows the formation of homogeneous compacts of high density with increased hardness, which ensures their wear resistance under dry sliding friction.

1.3 METHODS OF OBTAINING POLYMER COMPOSITES

Now the development of polymer composite materials is one of the most important scientific directions. The physical and mechanical properties of the

composite directly depend on the uniformity of the distribution of the second phase filler. The methods of introducing fillers and, in particular, nano-sized fillers are of great importance, since they determine the possibility of dispersion of particles and the uniformity of their distribution in the polymer matrix, as well as the degree of variation of the additive in polymer matrices of various types. The most common methods for obtaining a polymer composite mixture include mixing the components in the melt, dry mixing, mixing in a solvent and the method of polymerization filler.

1.3.1 Polymer melt mixing method

To make a quality product using the extrusion process, it is imperative that a well homogenized melt is fed into the die. A homogeneous melt is the key to size stability, process stability, texture uniformity and high mechanical performance of any extruded product such as film, sheet, pipe, profile, etc. For extrusion, polymer blending is a two-step process: dry blending - blending of matrix components polymer in the form of granules or powder with the addition of a particulate filler in the form of powder or fibers before the mixture is introduced into the extruder. Wet mixing: the final mixing takes place inside the extruder when the polymer mixture is melted inside the barrel using an external heater and frictional heat (screw rotation). Various types of mixing elements or components are used to homogenously mix the polymer melt within the extruder.

Today it is the most technologically advanced and productive method, therefore, most polymer composite materials are produced industrially by extrusion and injection molding. However, in the case of UHMWPE and composites based on it, this method is practically not used. Due to its high molecular weight, UHMWPE has a very high melt viscosity, which makes the application of the method under consideration difficult in practice [52, 53].

However, the disadvantage of the method of mixing in a polymer melt is that the energy effect is too weak, which is not always sufficient for deagglomeration of solid inorganic fillers. In [54], a twin-screw extruder was used to obtain a polymer composite based on isotactic polypropylene with the addition of silicon oxide particles. The

authors were unable to achieve a fine distribution of SiO₂ particles in the polypropylene matrix, since the SiO₂ particles were in an agglomerated state.

1.3.2 Mechanical activation method

Mechanical activation is a powder processing technology used to produce homogeneous materials by mixing and alloying dissimilar elemental mixtures. The method is based on the principle of high-energy impact on the powder mixture in a special mill, which is accompanied by grinding, deformation, and other effects. During mechanical processing, the energy of the chemical bond increases, its rupture occurs, as a result of this, free radicals and active groups are formed, which are easily involved in reactions with other reagents.

During the process of mechanoactivation of polymeric materials, long molecular chains are broken, the formation of chains with a low molecular weight contributes to an increase in the rate of mutual diffusion between the boundaries of the powder. It is the formation of molecular bonds that improves the mechanical properties.

In [55], the effect of mechanical activation of UHMWPE on mechanical and tribotechnical properties was investigated. Table 2 shows the physical, mechanical and tribotechnical characteristics of UHMWPE initial and after mechanical activation. The authors found:

- mechanical activation leads to a change in the shape and an increase in the effective surface of the binder particles, rupture and subsequent cross-linking of hydrocarbon chains with C - O groups;
- there is a decrease in the size of crystallites and, accordingly, a change in the nature of the packing of hydrocarbon chains in the polymer (from partially fibrillar to lamellar);
- grinding and denser packing of the structural elements of the polymer is observed, which contributes to an increase in its tribotechnical and deformation-strength characteristics (wear resistance, density, elastic modulus, yield point, hardness), in particular, to a 4-fold increase in wear resistance;
- the optimal activation time of the initial UHMWPE powders is 20 min (with a longer activation, the listed characteristics do not improve).

Table 1 – Physicomechanical and tribotechnical characteristics of UHMWPE initial and after mechanical activation [55]

Activation time, min	Density, g / cm ³	Friction coefficient	Elastic modulus, MPa	Yield strength, MPa	Shore A hardness
Powder	0,909	0,143	669,64	14,07	97,59
10	0,915	0,143	689,48	15,00	98,07
20	0,928	0,133	699,33	14,17	98,60
30	0,912	0,137	626,13	12,83	98,25
40	0,919	0,137	624,16	12,93	97,66

The authors of work [56], in which the method of mechanical activation for 20 minutes was used to improve the properties of UHMWPE, confirm the results of work [55]. The results showed that the wear resistance increased 1.9 times, the tensile strength could be increased by 50%, while no change in the structure of the material was observed.

1.3.3 Liquid mixing method

Fillers are dispersed in a solvent that is capable of dissolving the polymer. After dissolving the polymer, the solvent is removed. In the case of polyolefins, which dissolve only in heavy solvents such as decalin, the solution method is practically not used.

The method uses solvents and is not environmentally friendly. But, despite its disadvantages, the method allows one to obtain composites with a better distribution of the filler in polymer matrices of other types (not polyolefins) as compared to dry mixing, especially with nano-sized fillers, which ultimately affects the increase in the physicomechanical and other properties of composite materials. In addition to the solution technology, the method of mixing the components in liquid media is also used, which does not involve the dissolution of the polymer [58].

The authors of [59] obtained a composite based on silicon carbide and commercial UHMWPE in acetone using ultrasound. It was not possible to achieve a uniform distribution, as evidenced by the data of X-ray microprobe spectroscopy, which clearly show large agglomerates of silicon carbide in the composite matrix.

It was shown in [60] that mixing in a ball mill a mixture of UHMWPE / hydroxyapatite in ethanol more effectively promotes the deagglomeration of nanosized hydroxyapatite particles without changing the chemical nature, the results obtained are confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. Ethanol acts as a dispersant and prevents re-aggregation, ultimately improving mechanical performance.

1.3.4 Polymerization filler method

The most effective method for obtaining composite materials based on UHMWPE and fillers of practically any type is the method of polymerization filling [61].

The surface of the filler in this method is pre-activated by applying the components of the organometallic catalyst to it, then the monomer (mixture of monomers) is polymerized in the gas phase or in a hydrocarbon solvent. During polymerization, a continuous polymer coating is formed on the surface of the filler particles, thereby achieving uniform distribution of filler particles in the polymer matrix of the finished material, which is required to achieve the maximum level of physical and mechanical characteristics for specific composites. The thickness of the polymer coating and its composition are regulated by the process conditions (the nature of the monomer, the temperature and time of polymerization, the concentration of the monomer, etc.). This method makes it possible to obtain composites that are practically impossible to obtain by mixing methods, especially materials with a high filler content up to 95 wt. %. Such super-filled composites are important for imparting special functional properties that the filler itself possesses [62].

Polymerization of UHMWPE is usually carried out by linking ethylene monomers into long chains of UHMWPE, as a rule, this is done in a solvent using ethylene gas and titanium tetrachloride (TiCl_4) as a catalyst [41, 63]. The in situ polymerization process of UHMWPE is carried out in the presence of fillers. During polymerization, a precise layer of polyethylene film forms around the filler. In addition to titanium tetrachloride, other compounds such as $\text{TpTiCl}_2(\text{Et})$ [64], CpTiCl_3 [65] are used as a catalyst.

In a study [65], the UHMWPE / ZrO₂ composite was obtained by in situ polymerization of ethylene using a Ziegler-Natta catalyst based on Ti (CpTiCl₃) deposited on the surface of zirconium dioxide. The authors compared the mechanical and tribological properties of a mechanically mixed and in situ polymerized composite. The results showed that the polymerized composite had a more uniform dispersion of zirconia and improved interfacial properties than the mechanically blended composite. In tensile testing, the polymerized composite showed a significant increase in modulus and yield strength. Also, the composite exhibits excellent wear resistance with a zirconium dioxide content of 43 wt. %.

Table 3 – Advantages and disadvantages of polymer composites mixing methods

Method	Advantages	Limitations
Mechanical activation	Simplicity, speed	Poor dispersion
Mixing in liquid	Good dispersion	Toxicity, low yield, low control
Filler polymerization	Good dispersion, versatility	Complexity

1.4 REVIEW OF REINFORCING ADDITIVES OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON UHMWPE

Polymer composite materials based on UHMWPE have properties much superior to unfilled UHMWPE. Based on the physicochemical laws of the filling of polymers, it is possible to select certain fillers to improve certain properties of the polymer matrix.

1.4.1 Carbon fillers

Carbon nanoparticles (CNPs), such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene, nanodiamonds (n-diamond), are used as reinforcing materials to improve the mechanical and tribological properties of UHMWPE. The unique optical, electrical, mechanical, and thermal properties of CNTs and their use to create composites have attracted special attention of scientists in the field of materials science. Dispersion of CNTs in a polymer matrix and their interaction between macromolecular chains are key factors for obtaining a strong composite [66, 67]. In

[66], a study of the wear and creep resistance of a composite material consisting of ultra-high molecular weight polyethylene and high-density polyethylene reinforced with multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) was carried out. It was shown that an increase in the concentration of carbon nanotubes improves the wear resistance of the composite. The optimum concentration at which an increase in tensile strength and elastic modulus is observed is 1 wt. %.

The authors of [68] conducted a study of the effect of adding nanodiamond particles on mechanical and tribological properties using lubricants. It is shown that the inclusion of 1 wt. % of nanodiamond into a polymer matrix reduces the wear rate by 72% and the friction coefficient by 24% compared to pure UHMWPE. In this case, the concentration of nanodiamond is up to 2 wt. % did not lead to significant changes in either the yield point or microhardness. In another study [69], by adding nanodiamond particles with a concentration of 0,3 wt. %, the authors were able to achieve a significant increase in the ultimate strength in bending (by 47%) and the modulus of elasticity in bending (by 42%) in comparison with unfilled UHMWPE.

As a dispersion filler, ordinary carbon black (soot) can be used, which is formed by incomplete combustion of gaseous or liquid hydrocarbons under controlled conditions. In [70], a nanocomposite based on UHMWPE with the addition of carbon black was obtained by in situ polymerization with a Zigrera-Natta catalyst. The results showed that Young's modulus increased by 66%, tensile strength by 47%, elongation by 39%, at a concentration of 1,6 wt. %. A further increase in concentration leads to a decrease in mechanical properties due to possible aggregation of the filler and a decrease in the percentage of crystallinity. The presence of aggregates can act as a stress concentration center and reduce mechanical properties.

In [72], carbon nanoparticles are added as a reinforcing additive to the UHMWPE matrix in order to create a composite used in orthopedic implants. At a low concentration of 0,1 wt. % ULF material shows the highest values of fracture toughness (by 54%) and tensile strength (by 71%) in comparison with pure UHMWPE. Increasing the ULF retention up to 1 wt. % leads to an increase in the modulus of elasticity and yield strength, but the fracture toughness and tensile strength are significantly reduced.

The hardening mechanisms of the system largely depend on the concentration and dispersion of ULPs. The uniformity of the distribution of particles in the matrix affects the elastic deformation, while the packing density of the polymer and the quality of interfacial adhesion between the particles and the matrix determines the strength of the composite during plastic deformation.

Summary data on the effect of carbon fillers on mechanical and tribological properties are presented in table 4.

Table 4 – Influence of carbon fillers on the mechanical and tribological properties of pure UHMWPE

Material and size particle	Reinforcing additive	Concentration, wt. %	Processing	Increase in tensile strength, (%)	Increase in Young's modulus, (%)	Decrease in wear, %	Friction coefficient
80% UHMWPE /20% HDPE 20 µm; [66]	MWCNT d=60-100 nm; l=5-15 µm;	0,2-2	Laboratory extruder	20	36	50	0,12 (0,12)
UHMWPE 140 µm; [67]	MWCNT d=60-100 nm; l=5-15 µm;	0,2	Ball mill	22,7	5	26	0,21 (0,19)
UHMWPE 30 µm; [68]	n-diamond 30-40 nm;	0,5-2	Planetary mill	-	-	72	0,11 (0,14)
UHMWPE 500 µm; [69]	n-diamond	0,1-0,7	Ball mill	-	42	-	-
UHMWPE; [70]	Carbon black	0,5-6	In situ polymerization	43	66	-	-
70% UHMWPE /30% HDPE; [71]	CNF d=100-200 nm l=30-100 µm	0,5-3	Laboratory Extruder	32	20	-	0,44 (0,52)
UHMWPE 20-30 µm; [72]	CNP5 µm	0,1-1	Ultrasonic treatment	29	124	73	0,25 (0,4)

1.4.2 Other reinforcing particles

Soft particle reinforcement improves the viscoelastic properties of UHMWPE, while hard particle reinforcement can effectively increase the bearing capacity and improve the wear resistance of the polymer.

The important characteristics of the filler are: the shape, size and type of filler, the quantitative content of the filler, adhesion between the filler and the matrix, as well as its dispersion in the UHMWPE matrix. The influence of various reinforcing additives on tribological and mechanical characteristics are presented in table 5.

In [73], the effect of zeolite particles in an UHMWPE matrix on tribological and mechanical characteristics was studied. Elongation at break and tensile strength decreased, but modulus and toughness were increased by 34% and 25% by adding different concentrations of zeolite particles. In addition, the coefficient of friction also decreased with the introduction of zeolite, which reduced the wear rate by 25%. Adding nanosized hydroxyapatite with a concentration of 7 wt. % into the UHMWPE matrix leads to a decrease in the friction coefficient and the wear rate of the uncrosslinked polymer. In this case, the tensile results showed that the filling of the polymer with particles and the crosslinking of the polymer reduce the plasticity of UHMWPE [74].

A study [75] shows that the addition of molybdenum disulfide (MoS_2) to ultra-high molecular weight polyethylene during dry friction can reduce the wear rate by half as compared to a pure polymer, while the mechanical characteristics change insignificantly. Wear resistance in conditions of abrasive wear increases by 1,3 – 1,5 times.

The authors of estimated the influence of the addition of aluminum oxide to the UHMWPE polymer matrix [76, 77]. It is stated that the optimal concentration of ceramic particles of aluminum oxide is 3 wt. %, while the tensile strength increases by 25%, the modulus of elasticity by 58%, the elongation by 33%, the yield strength by 20%. The value of the yield point is lower in the case of filling the polymer matrix with microparticles in comparison with nanoparticles. The smaller surface area and the spherical shape of the particles, which can freely leave the matrix under load, explain this. Nanoparticles have a large surface area and irregular shape, which increases the

contact area with the matrix, as well as adhesion. The destruction of UHMWPE, like other amorphous-crystalline polymers, is carried out due to the propagation of microcracks. Hard ceramic particles inhibit crack propagation, resulting in increased elongation. As a consequence, there was a significant increase in the toughness of the composite. The positive effect on the impact strength of composite states in the case of filling with microparticles is higher than in the case of filling with nanopowders, since larger particles form closed pores in the polymer structure. The addition of microparticles of aluminum oxide also led to a decrease in the coefficient of friction by a factor of 2,5 after 4 h of friction compared to pure UHMWPE, but increased by a factor of 1.4 in the case of a composite with nanoparticles. Nanoparticles are less firmly anchored in the polymer matrix, which leads to more intense wear

UHMWPE is still not fully compliant with hip replacement implant standards. In [68], hydroxyapatite and zirconium oxide nanopowders were selected to create a hybrid composite. Hydroxyapatite maintains an appropriate level of biocompatibility, since with the chemical structure $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ it has a Ca / P value of about 1.67, which is similar to natural bone. Ceramic made of zirconium dioxide has good mechanical properties and is a bioinert material; therefore, it is successfully used in medicine. Addition of 10 wt. % hydroxyapatite and up to 10 wt. % zirconia, an increase in the modulus of elasticity, yield strength and tensile strength is observed, while the elongation at break decreases. Elastic modulus and yield stress of samples with a content of 10 wt. % hydroxyapatite was improved by about 41% and 14% compared to the samples from pure UHMWPE. The addition of zirconium dioxide with a concentration of 10 wt. % promotes an increase in the modulus of elasticity and yield strength by about 70% and 29% in comparison with the samples from UHMWPE, but at the same time, a decrease in the elongation at break by 38% is observed. An 84% increase in microhardness is also observed. The wear rate and coefficient of friction are significantly reduced by adding 10 wt. % zirconium dioxide by 88% and 61% in comparison with pure UHMWPE.

In [82], the effect of micro and nanoparticles of boron carbide in an UHMWPE matrix on tribological characteristics was assessed. The tensile strength for all

composites ranged from 28 to 41 MPa and decreased with an increase in the percentage of filler microparticles. Since particles are randomly placed between polymer chains, the cohesive strength is reduced. During tensile tests, slight delamination was observed and these particles easily detach from the matrix, leading to cracks, cavities, etc. Nanocomposites, on the other hand, showed a slight increase in tensile strength compared to the original UHMWPE. Adding 10 wt. % boron carbide resulted in a 70% increase in hardness values. The wear rate decreased by 30% with the addition of B₄C particles to 8 wt. %. A further increase in the content of boron carbide particles contributed to an increase in wear.

Table 5 – Influence of various reinforcing fillers on the mechanical and tribological properties of pure UHMWPE

Material and size particle	Reinforcing additive	Concentration, wt. %	Processing	Increase in tensile strength, %	Increase in Young's modulus, %	Increase in elongation, %	Increase in yield strength, %	Increase in hardness, %	Decrease in wear, %	Friction coefficient
UHMWPE 45 μm [73]	Zeolite	10 и 20	Ball mill	-11	34	-11,2	-	-	25	0,4 (0,5)
UHMWPE [74]	GAP 100 nm	1 и 7	Ball mill	41	18	-	-	-	80	0,092 (0,15)
UHMWPE 5-15 μm [75]	MoS ₂ 1-7 μm	3-10	Planetary mill	22	-	14	No change	No change	47	0,1 (0,16)
UHMWPE [76]	Al ₂ O ₃ 50 nm	3	Planetary mill	25	58	33	20	-	-	-
UHMWPE 100-500 μm [77]	Al ₂ O ₃ 100-500 μm	5-15	Mechanical stirring	-	-	-	-	11	39	0,12 (0,28)
UHMWPE [78]	ZrO ₂ 20 nm	1-5	Mechanical stirring	-	-	-	-	17	64	0,09 (0,15)
90% UHMWPE /10% n-ГАП [79]	ZrO ₂ <100 nm	2-6	Ultrasonic treatment	55	139	-36	45	84	92	0,058 (0,16)
HDPE [80]	TiO ₂ 535 nm	40	Laboratory extruder	-	25	-	25	-	-	-
UHMWPE [81]	TiO ₂ <25 nm	0,25-1	Ultrasonic treatment	30	13	-	10	-	-	-

Continuation of table 5										
UHMWPE [82]	B ₄ C 2-5 µm 70-90 nm	2-10	Ultrasonic treatment	2	-	-	-	70	30	0,64 (0,63)
UHMWPE 150- 200 µm [83]	n-B ₄ C	0,5-2	Ultrasonic treatment	40	-	29	-	19	-	-
UHMWPE 80- 100 µm [84]	SiO ₂ 5 µm	0,1-5	-	12	-	4	-	17	45	-
UHMWPE [85]	ZnO <100 nm	5-20	Ball mill	-35	15	55	-	19	32	0,4 (0,5)